КУРСЪ ХИМІИ.

ТОМЪ II.

КУРСЪ ХИМІИ,

ОСНОВАННЫЙ НА СОВРЕМЕННЫХЪ ТЕОРІЯХЪ.

ПРОФЕССОРА **А. НАКЕ.**

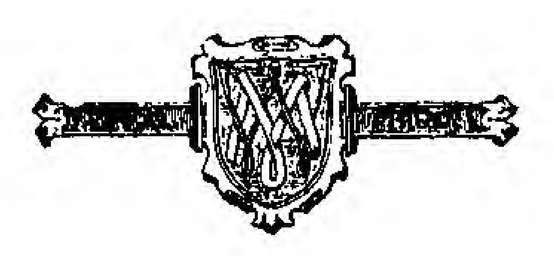
ПЕРЕВЕЛЪ И ДОПОЛНИЛЪ

ФР. ЛЕСГАФТЪ,

СТАРШІЙ ПРЕПОДАВАТЕЛЬ ТЕХНИЧЕСКОЙ ХИМІИ И ТОВАРОВѢДѢНІЯ ВЪ С.-ПЕТЕРБУРГСКОМЪ КОММЕРЧЕСКОМЪ УЧИЛИЩѢ.

ЧАСТЬ II.

Химія органическая.



ИЗДАНІЕ КНИГОПРОДАВЦА МАВРИКІЯ ОСИПОВИЧА ВОЛЬФА.

САНКТПЕТЕРБУРГЪ, *Гостиный Дворъ, №№ 18, 19 и 20.*

МОСКВА, *Кузнецкій Мостъ, домъ Руданова.*

1867.

Дозволено Цензурою. С.-Петербургъ, 13 декабря 1866 года.

ПЕЧАТАНО ВЪ ТИПОГРАФІИ М. О. ВОЛЬФА.
(Спб., Караванная, № 24).

ВВЕДЕНІЕ.

До первой четверти нынѣшняго столѣтія химики умѣли разлагать и производить вновь бо́льшую часть минеральныхъ соединеній, извѣстныхъ тому времени; относительно же веществъ, извлекаемыхъ изъ животныхъ и растительныхъ организмовъ, знанія химиковъ были весьма ограничены. Извѣстны были свойства большаго числа органическихъ соединеній, но совершенно н еизвѣстны были способы ихъ воспроизведенія, синтетическимъ путемъ, изъ элементовъ. Поэтому естествоиспытатели допускали существованіе особой силы, названной ими жизненною, и смотрѣли на эту силу, какъ на необходимый посредникъ для образованія того ряда соединеній, которыя получили названіе органическихъ. Основываясь на этомъ ложномъ взглядѣ, предполагали, что органическія тѣла абсолютно различны от тѣлъ минеральныхъ, что естественно повлекло къ раздѣленію химической науки на химію минеральную и химію органическую.

По мѣрѣ развитія нашей науки, постепенно установилось сознаніе, что между важнѣйшими реакціями химіи органической и химіи минеральной существуетъ полнѣйшая аналогія.

Вводя въ соединенія органическія новые элементы, или дѣйствуя на нихъ путемъ окисленія, возстановленія или замѣщенія, удалось добыть такія тѣла, которыя никогда не встрѣчаются въ органической природѣ. Впослѣдствіи удалось добыть одну изъ важнѣйшихъ составныхъ частей мочи, именно мочевину, обрабатывая соль ціановой кислоты аммоніакальною солью, т. е. реагируя другъ на друга такими веществами, которыя могутъ быть добыты прямо изъ элементовъ. Этимъ опытомъ, произведеннымъ въ 1829 году гг. Велеромъ и Либихомъ, опрокинута была стѣна, воздвигнутая химиками, чтобы отдѣлить область химіи минеральной отъ области химіи органической, и твердо укоренилась надежда, что современемъ удастся добыть всѣ органическія вещества изъ элементовъ. Надежда химиковъ частью уже исполнилась,

благодаря замѣчательнымъ трудамъ гг. Кольбе, Бертело, Вюрца, Кекуле, Канницаро, Перкинса, Дуппа, Максвеля Симпсона, Гарницкааг, Липпмана и другихъ.

Въ нынѣшнее время нельзя, слѣдовательно, допускать существованіе двухъ различныхъ химій; есть одна только химическая наука, въ составъ которой входитъ изученіе также и тѣхъ соединеній, которыя обыкновенно называются органическими.

Въ дѣйствительности, химія органическая есть та часть химической науки, которая занимается изученіемъ ряда углеродистыхъ соединеній.

Слѣдовало бы намъ, придерживаясь общаго правила, заняться изученіемъ этого ряда въ статьѣ объ углеродѣ, точно такъ же, какъ мы изучали соединенія различныхъ элементовъ, познакомившись предварительно со свойствами самихъ элементовъ.

Къ сожалѣнію, намъ, однако, придется отступить отъ пути, указываемаго логикою, и возвратиться къ старинному заблужденію прошедшихъ временъ, по слѣдующимъ причинамъ.

Углеродъ входитъ въ составъ такого длиннаго ряда соединеній, что изученіе ихъ требуетъ, по крайней мѣрѣ, столько же времени или такого же пространства въ курсѣ, какъ изученіе соединеній всѣхъ остальныхъ элементовъ въ совокупности. Кромѣ того, соединенія, содержащія углеродъ, нерѣдко отличаются весьма сложнымъ составомъ; въ нихъ встрѣчаются радикалы, которые въ нѣкоторыхъ случаяхъ играютъ роль металловъ, въ другихъ случаяхъ — роль металлоидовъ. Словомъ, нѣтъ никакой возможности хорошо понять рядъ органическихъ соединеній безъ предварительнаго изученія простыхъ тѣлъ и соединеній ихъ между собою.

Сочиненіе, въ которомъ органическая химія составляетъ одну изъ составныхъ частей химіи минеральной, можетъ быть, слѣдовательно, предназначено только для весьма тѣснаго круга такихъ читающихъ, которые имѣютъ уже много химическихъ свѣдѣній, но неудобно писать по этой программѣ курсъ, назначаемый для всѣхъ.

Основываясь на этихъ соображеніяхъ, мы удержали старинное дѣленіе химіи на минеральную и органическую, и ограничиваемся здѣсь лишь указаніемъ, что подобное дѣленіе химической науки есть чисто искусственное, удовлетворяющее однако требованіямъ школъ, но что въ немъ нѣтъ ничего дѣйствительнаго.

Передъ тѣмъ, чтобъ приступить къ изученію органическихъ соединеній, намъ слѣдуетъ указать на одно весьма важное обстоятельство. Намъ слѣдуетъ обратить особое вниманіе на различіе, существующее между тѣлами органическими и тѣлами организованными. Тѣла органическія, какое бы ни было ихъ происхожденіе, суть, какъ мы видѣли,

тѣла, отличающіяся всѣми свойствами опредѣленныхъ соединеній, ничѣмъ не отличающихся отъ соединеній минеральныхъ. Будучи тверды, органическія тѣла, при извѣстныхъ условіяхъ, кристаллизуются; будучи жидки, они показываютъ опредѣленную точку кипѣнія и т. д.

Организованныя тѣла, напротивъ, всегда состоятъ изъ смѣси большаго числа соединеній. Они никогда не имѣютъ кристаллическаго строенія, но отличаются строеніемъ волокнистымъ или клѣтчатымъ (ячеечнымъ). Они не могутъ измѣнять своего состоянія, безъ разложенія. Наконецъ, организованныя тѣла имѣютъ или имѣли жизненную дѣятельность, т. е. они представляютъ собою органы или части органовъ, синтезъ которыхъ никогда не удается химику, какъ бы совершенны ни были его методы и средства.

Изученіе организованныхъ тѣлъ не принадлежитъ къ обширной области химической науки, но составляетъ задачу другой науки, называемой физіологіею. Если, при разрѣшеніи своихъ вопросовъ, физіологія сближается съ химіею, то развѣ только, чтобы примѣнить для своей цѣли результаты химическихъ изслѣдованій, точно такъ же, какъ химія пользуется богатымъ запасомъ свѣдѣній современной физики, точно такъ же, какъ физика черпаетъ изъ великаго склада свѣдѣній, доставляемыхъ ей наукою наукъ, т. е. математикою Каждая изъ этихъ наукъ, при всемъ томъ, не перестаетъ быть самостоятельною.

Сознаніе этихъ различій не успѣло еще проникнуть повсюду; поэтому почти въ каждомъ изъ извѣстныхъ курсовъ органической химіи встрѣчаются статьи, посвященныя изученію крови, мускуловъ, нервовъ и т. д., статьи, которыя должны помѣщаться въ курсахъ физіологіи, и которымъ не слѣдовало быть въ курсахъ химіи.

АНАЛИЗЪ ОРГАНИЧЕСКИХЪ СОЕДИНЕНІЙ.

Анализъ органическихъ соединеній можетъ быть произведенъ съ двоякою цѣлью. Если дана смѣсь различныхъ органическихъ соединеній, то можно, путемъ анализа, отдѣлить ихъ другъ отъ друга, не измѣняя ихъ ни сколько. Этотъ видъ анализа называется непосредственнымъ. Если дано опредѣленное органическое соединеніе, въ чистомъ видѣ, и требуется съ точностью опредѣлить элементарный составъ его, качественно и количественно, эту задачу разрѣшаютъ способами, описываемыми въ той части аналитической химіи, которая извѣстна подъ названіемъ элементарнаго анализа.

Непосредственный анализъ. — Анализу могутъ подвергаться: смѣсь веществъ твердыхъ и нелетучихъ, смѣсь веществъ жидкихъ,

летучихъ или нелетучихъ; смѣсь веществъ твердыхъ и летучихъ съ газами.

Если тѣла твердыя и газообразныя въ жидкостяхъ не растворяются, то должно первоначально заняться механическимъ отдѣленіемъ ихъ другъ отъ друга, и потомъ примѣнить къ нимъ различные способы отдѣленія, сообразуясь съ свойствами каждаго вещества отдѣльно.

Но если вещества твердыя и газообразныя растворены въ жидкостяхъ, то должно массу предварительно подвергнуть перегонкѣ. Подъ вліяніемъ нагрѣванія сначала отдѣлится газъ, который собираютъ надъ ртутью; потомъ перегонится жидкость, и твердое вещество получится, подъ конецъ операціи, въ перегонномъ сосудѣ, въ видѣ твердаго остатка.

Если смѣсь содержитъ твердое, летучее вещество, то оно перегонится вмѣстѣ съ жидкостью и должно быть отдѣлено отъ послѣдней тѣми операціями, при помощи которыхъ возможно извлечь изъ данной жидкости тѣ опредѣленныя вещества, которыя въ ней содержатся.

Если, наконецъ, мы имѣемъ смѣсь веществъ нелетучихъ твердыхъ и жидкихъ, то должно подвергнуть ихъ обработкѣ по одному общему способу. Должно, однако, имѣть въ виду, что этотъ родъ анализа представляетъ много трудностей и въ нѣкоторыхъ случаяхъ становится положительно неисполнимымъ.

Отдѣленіе опредѣленныхъ соединеній, заключающихся въ смѣси твердыхъ тѣлъ. — Подвергаютъ вещество, въ послѣдовательномъ порядкѣ, дѣйствію растворяющихъ средствъ, каковы: вода, спиртъ, эѳиръ, древесный спиртъ, сѣрнистый углеродъ, бензинъ, хлороформъ. Каждая изъ этихъ жидкостей растворяетъ нѣкоторыя вещества, оставляя остальныя въ остаткѣ; кромѣ того, эти растворители представляютъ то большое удобство, что не оказываютъ химическаго вліянія на растворенное вещество.

Раздѣливъ испытуемое вещество этимъ путомъ на нѣсколько отдѣльныхъ частей, снова подвергаютъ каждую изъ этихъ частей дѣйствію различныхъ растворителей. Остатокъ отъ воднаго раствора, напр., подвергаютъ дѣйствію спирта, эѳира и т. д., продолжая эту операцію до тѣхъ поръ, пока не убѣдимся, что каждый изъ извлеченныхъ продуктовъ имѣетъ опредѣленный химическій характеръ. (Мы впослѣдствіи увидимъ, по какимъ признакамъ опредѣляютъ чистоту химическаго соединенія).

Нѣкоторыя изъ веществъ, заключающихся въ смѣси, растворяясь въ опредѣленной степени въ различныхъ растворителяхъ, въ нѣкоторыхъ случаяхъ вполнѣ растворяются или ни сколько не растворяются въ каждомъ изъ растворителей, взятомъ отдѣльно. Въ такомъ случаѣ, для

отдѣленія веществъ другъ отъ друга, прибѣгаютъ къ дробному растворенію или дробной кристаллизаціи.

Дробнымъ растворeніемъ называютъ послѣдовательное дѣйствіе *такихъ количествъ того же растворителя, изъ которыхъ ни одно не находится въ состояніе растворить цѣликомъ всю массу, подвергнутую его дѣйствію*. Тогда вещества удоборастворимыя находятся въ первыхъ растворахъ, между тѣмъ какъ вещества малорастворимыя окажутся растворенными въ послѣднихъ порціяхъ жидкости. Выпаривъ растворы и подвергая выдѣлившіеся остатки операціи, подобной вышеописанной, намъ, наконецъ, удастся отдѣлить другъ отъ друга тѣ вещества, которыя заключались въ смѣси.

Возьмемъ примѣръ. Пусть дана смѣсь изъ двухъ веществъ A и B; допустимъ, что 100 гр. воды могутъ растворить 50 гр. вещества A и 25 гр. вещества B. Далѣе, допустимъ, что A и B находятся въ изслѣдуемой смѣси въ равныхъ количествахъ. Посмотримъ, какой будетъ результатъ, еслибъ послѣдовательно обработать 200 гр. вещества порціями воды, изъ которыхъ каждая равна 50 гр.

Каждая порція воды, равная 50 гр., растворитъ 25 гр. вещества A и 12,50 гр. вещества B. Возобновивъ воду, приводимую въ соприкосновеніе съ изслѣдуемымъ веществомъ, четыре раза, мы удалимъ изъ него все заключавшееся въ немъ количество тѣла A, между тѣмъ какъ 50 гр. тѣла B получатся въ остаткѣ, въ чистомъ видѣ.

Можно такъ же выпарить растворъ смѣси твердыхъ тѣлъ и отдѣлить кристаллы по мѣрѣ ихъ образованія. Вещество мало растворимое кристаллизуется въ началѣ, вещество хорошо растворимое выдѣлится только подъ конецъ операціи. Повторяя кристаллизацію (дробную) нѣсколько разъ, намъ, въ заключеніе, удастся отдѣлить другъ отъ друга вещества, составлявшія смѣсь. Никогда не нужно пренебрегать, въ этихъ случаяхъ, изслѣдованіемъ различныхъ окристаллизованныхъ осадковъ посредствомъ лупы и микроскопа, чтобы убѣдиться въ ихъ чистотѣ. Болѣе или менѣе однородный видъ осадковъ служитъ лучшимъ ручательствомъ въ чистотѣ отдѣленнаго тѣла.

Если вышеприведенные растворители оставляютъ нерастворимый остатокъ, то подвергаютъ его дѣйствію разведенныхъ минеральныхъ кислотъ (*хлористо-водородной или сѣрной*), или дѣйствію щелочей (амміакъ и разведенное ѣдкое кали). Органическія кислоты и основанія превращаются этимъ путемъ въ соли, растворимыя въ водѣ. Примѣняя къ этимъ солямъ методы дробнаго растворенія или дробной кристаллизаціи и отдѣливъ отъ нихъ кислоты или основанія, получимъ эти тѣла въ чистомъ видѣ.

Если кислоты или основанія, находящіяся въ растворѣ, могутъ

быть выдѣлены помощію надлежащихъ реактивовъ, то возможно сдѣлать непосредственный ихъ анализъ, производя осажденіе послѣдовательнымъ дѣйствіемъ такихъ количествъ реактивовъ, которыхъ недостаточно для полнаго выдѣленія веществъ изъ раствора. Примѣняя этотъ методъ къ изслѣдованію солей маргариновой кислоты и повторяя дробное осажденіе до сорока разъ, г. Гейнцъ пришелъ къ заключенію, что маргариновая кислота не есть отдѣльный химическій видъ, но представляетъ собою смѣсь двухъ другихъ жирныхъ кислотъ (стеариновой и пальмитиновой).

Отдѣленіе опредѣленныхъ химическихъ соединеній, заключающихся въ смѣси жидкихъ тѣлъ. — Такъ какъ жидкости не всегда смѣшиваются во всѣхъ пропорціяхъ, то можно часто примѣнить къ непосредственному анализу ихъ методъ дробнаго растворенія. Если жидкость нелетуча, то анализъ ея возможенъ только при помощи этого метода. Этотъ способъ, однако, сопряженъ съ большими неудобствами, такъ какъ нѣтъ возможности руководствоваться, въ этомъ случаѣ, кристаллическою формою для опредѣленія степени чистоты отдѣленныхъ веществъ.

Если жидкости перегоняются безъ разложенія, то прибѣгаютъ къ способу дробной или повторенной перегонки. Способъ этотъ основывается на общеизвѣстномъ фактѣ, что каждая чистая жидкость имѣетъ постоянную точку кипѣнія, между тѣмъ какъ смѣси различныхъ жидкостей начинаютъ кипѣть при температурѣ, постепенно возвышающейся во время процесса перегонки.

Собираютъ отдѣльно тѣ части жидкости, которыя переходятъ между извѣстными, достаточно близкими, показаніями термометра, и подвергаютъ перегнанныя, такимъ образомъ, части снова дробной перегонкѣ. Этимъ путемъ удается отдѣлить другъ отъ друга жидкости, имѣющія различныя точки кипѣнія.

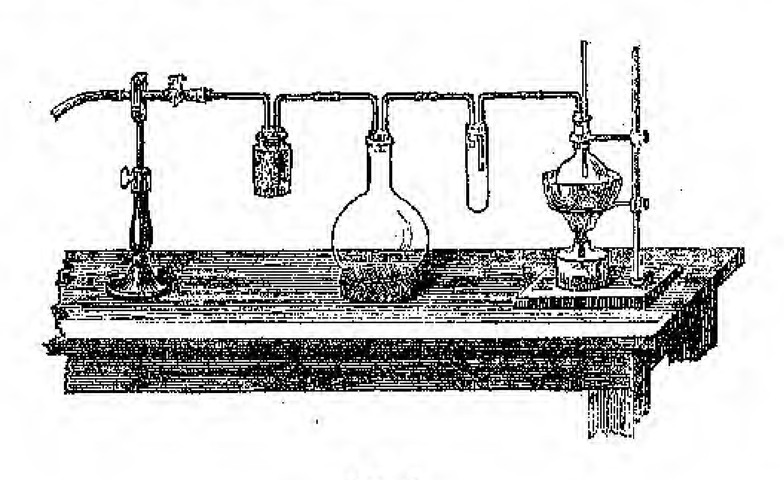
Этотъ родъ отдѣленія веществъ съ успѣхомъ можетъ быть примѣненъ только въ тѣхъ случаяхъ, когда жидкости, составляющія смѣсь, имѣютъ довольно различныя точки кипѣнія и когда можно располагать довольно большимъ количествомъ жидкости, чтобы умножить частичныя перегонки; но онъ трудно примѣнимъ, когда разность между точками кипѣнія меньше 40 или 50 градусовъ.

Иногда случается, что двѣ смѣшанныя жидкости, не реагируя другъ на друга химически, производятъ, однако, другъ на друга физическое дѣйствіе, вслѣдствіе котораго отдѣленіе ихъ путемъ дробной перегонки дѣлается невозможнымъ. Смѣсь, въ этомъ случаѣ, показываетъ постоянную точку кипѣнія.

Органическія тѣла обыкновенно начинаютъ разрушаться при тем-

пературѣ близкой къ 400°, поэтому нельзя надѣяться приложить дробную перегонку къ отдѣленію жидкостей, кипящихъ при температурѣ выше 400°.

Возможно, однако, примѣнить эту операцію и въ этихъ случаяхъ, если произвести перегонку подъ низкимъ давленіемъ въ герметически закрытомъ перегонномъ приборѣ. Уменьшеніемъ давленія значительно понижается точка кипѣнія жидкостей.



Фиг. 1.

Дробная перегонка, въ пустомъ пространствѣ, производится въ аппаратѣ, представленномъ на *фиг.* 1.

Жидкость, подвергаемая перегонкѣ, вливается въ стеклянный баллонъ, горло котораго герметически закрывается каучуковою пробкою съ двумя отверстіями. Въ одно изъ этихъ отверстій плотно вставляютъ термометръ, въ другое—газоотводную трубку. Эта трубка посредствомъ каучуковой связи соединена съ другою подобною же трубкою, проводящею пары въ стеклянную пробирку, съ толстыми стѣнками, служащую пріемникомъ. Пріемникъ также наглухо затыкается каучуковою пробкою съ двумя отверстіями. Одна изъ вставленныхъ въ нее трубокъ находится, посредствомъ каучуковой связи и другой стеклянной трубки, въ сообщеніи съ большимъ стекляннымъ баллономъ. Позади баллона помѣщаютъ небольшую склянку, наполненную пемзою, пропитанною растворомъ ѣдкаго кали. Газоприводная трубка погружается до дна склянки, чтобы полнѣе передать ѣдкой щелочи кислые пары и хлорныя производныя, отдѣляющіеся иногда во время перегонки и вредно дѣйствующіе на пневматическую машину.

Трубка, которою отводится газъ изъ послѣдней склянки соединена, при посредствѣ хорошей пробки, съ латуновою трубкою, къ

которой укрѣпляютъ *длинную* каучуковую трубку. Каучуковая трубка внутри выложена мѣдною проволокою, свернутою въ спираль, чтобы стѣнки ея не сближались отъ дѣйствія атмосфернаго давленія въ то время, когда производятъ разрѣженіе. Къ концу каучуковой трубки придѣлываютъ латунный кранъ, который навинчивается на пневматическую машину.

Баллонъ, содержащій испытуемое вещество, обыкновенно нагрѣваютъ въ масляной банѣ, на спиртовой лампѣ. Второй баллонъ не представляетъ необходимой принадлежности аппарата, но онъ можетъ быть весьма полезенъ, увеличивая емкость пространства, въ которомъ производятъ разрѣженіе, и придавая разностямъ въ давленіи, происходящимъ отъ вхожденія наружнаго воздуха въ аппаратъ, большую чувствительность. Въ продолженіе всей операціи должно приводить пневматическую машину въ движеніе, чтобы поддерживать внутри аппарата постоянное давленіе.

Описавъ способъ дробной перегонки, мы скажемъ нѣсколько словъ о методѣ дробнаго насыщенія, примѣненіе котораго оказывается весьма полезнымъ, если жидкость содержитъ кислоту или основаніе.

Если къ смѣси двухъ летучихъ кислотъ прибавить такое количество основанія, которое недостаточно для полнаго ихъ насыщенія, то кислота болѣе энергическая насытится первоначально. Если взять основанія въ количествѣ большемъ, чѣмъ необходимо для полнаго ея насыщенія, то насытится также часть второй кислоты, и если смѣсь подвергнуть перегонкѣ, то перейдетъ только ненасыщенная часть второй кислоты, которая, слѣдовательно, получится въ отдѣльномъ состояніи и чистомъ видѣ.

Если, наоборотъ, прибавить къ жидкости менѣе основанія, чѣмъ нужно для насыщенія болѣе энергической кислоты, тогда только часть послѣдней насытится, между тѣмъ какъ вторая кислота ни въ какомъ случаѣ въ реакцію не вступитъ. При перегонкѣ получится смѣсь двухъ кислотъ, а въ перегонномъ приборѣ останется совершенно чистая соль кислоты болѣе энергической.

Изъ вышеизложеннаго видно, что въ одной операціи получится одинъ изъ продуктовъ въ чистомъ видѣ, и что въ двухъ послѣдовательныхъ операціяхъ можно легко отдѣлить оба тѣла другъ отъ друга. Для этого достаточно подвергнуть смѣсь, оставшуюся отъ перваго дробнаго насыщенія, новому дробному насыщенію.

Этотъ способъ непосредственнаго анализа можетъ быть съ пользою примѣненъ къ отдѣленію летучихъ алколоидовъ; въ этомъ случаѣ слѣдуетъ обрабатывать жидкость кислотою, вмѣсто основанія.

Отдѣленіе газовъ. — Мы не будемъ подробно описывать способы непосредственнаго анализа газовъ; скажемъ однако, что при анализахъ

этого рода нельзя пользоваться физическими средствами, и что возможно отдѣленіе газовъ другъ отъ друга только путемъ поглощенія различныхъ газовъ надлежащими реактивами.

Растворъ хлористой мѣди въ аммоніакѣ, нордгаузенская сѣрная кислота, ѣдкое кали, бромъ, сѣрножелѣзная соль закиси, марганцовокаліевая соль и фосфоръ составляютъ реактивы, наиболѣе употребительные при анализѣ газообразныхъ смѣсей.

Амміачный растворъ (полухлористый) хлористой мѣди поглощаетъ кислородъ, не выдѣляя его снова, и окись углерода, которая, впрочемъ, снова выдѣляется при кипяченіи раствора; кромѣ того, аммоніачный растворъ хлористой мѣди поглощаетъ нѣкоторые углеродистые водороды, каковы: ацетиленъ и аллиленъ, образуя съ ними нерастворимыя твердыя тѣла, легко отдѣляемыя отъ примѣси жидкости простымъ процѣживаніемъ. При дѣйствіи хлористоводородной кислоты на эти соединенія, изъ нихъ снова выдѣляется первоначальный газъ въ свободномъ состояніи.

Нордгаузенская сѣрная кислота и бромъ поглощаютъ нѣкоторые углеродистые водороды. Соединенія углеродистыхъ водородовъ съ бромомъ представляютъ тѣла жидкія, которыя можно отдѣлить другъ отъ друга путемъ дробной перегонки.

Ѣдкое кали поглощаетъ угольный ангидритъ, желѣзный купоросъ и марганцовокаліевая соль поглощаютъ окись азота, а фосфоръ поглощаетъ кислородъ.

Признаки, по которымъ опредѣляютъ, должно ли данное органическое вещество разсматривать, какъ отдѣльный химическій видъ, или нѣтъ. — Если вещество твёрдое, то узнаютъ чистоту его по слѣдующимъ признакамъ:

1) Если оно плавится, то температура въ продолженіе операціи плавленія остается постоянною.

2) Если оно кристаллизуется, то кристаллы его совершенно однообразны.

3) Если его подвергнуть дѣйствію разныхъ растворителей, то оно въ нѣкоторыхъ изъ нихъ вполнѣ растворяется, если жидкости взято въ достаточномъ количествѣ.

4) Если его, путемъ дробнаго растворенія, раздѣлить на нѣсколько частей, то количества остатковъ, образующихся при выпариваніи равныхъ порцій растворителя, равны между собою; кромѣ того, остатки эти представляютъ одинаковыя физическія свойства, и элементарный анализъ показываетъ, что составъ ихъ совершенно одинаковый.

Если вещество жидкое, то оно отличается постоянною точкою кипѣнія; мы, однако, видѣли прежде, что постоянство точки кипѣнія не

всегда можетъ служить вѣрнымъ доказательствомъ, что данное вещество есть непремѣнно отдѣльный химическій видъ, такъ какъ нѣкоторыя смѣси также показываютъ постоянную точку кипѣнія. Чтобы служить признакомъ химическаго вида, необходимо, чтобы постоянство точки кипѣнія существовало и при различномъ давленіи. Изъ физики извѣстно, что отношенія между упругостью паровъ измѣняются съ температурою. Такъ какъ съ уменьшеніемъ давленія, понижается и температура кипѣнія, то измѣняются также и отношенія въ упругости паровъ смѣшанныхъ жидкостей, и, слѣдовательно, количества каждаго изъ нихъ, переходящія при перегонкѣ. Можно, слѣдовательно, отдѣлять другъ отъ друга, путемъ перегонки въ пустомъ пространствѣ такія, жидкости, которыя при нормальномъ давленіи образуютъ смѣсь съ постоянною точкою кипѣнія.

Элементарный анализъ. — Элементарный анализъ занимается опредѣленіемъ вѣсовыхъ отношеній, существующихъ между элементами, входящими въ составъ органическаго соединенія. Всѣ органическія тѣла содержатъ углеродъ и почти всѣ содержатъ, кромѣ того, водородъ, такъ что опредѣленіе этихъ двухъ простыхъ тѣлъ или, по крайней мѣрѣ, одного изъ нихъ должно быть, по необходимости, произведено при каждомъ химическомъ анализѣ. Кромѣ того, часто приходится заниматься опредѣленіемъ хлора, брома, іода, азота, фосфора, мышьяка, сѣры и металловъ; поэтому представимъ, въ послѣдовательномъ порядкѣ, способы опредѣленія каждаго изъ этихъ элементовъ.

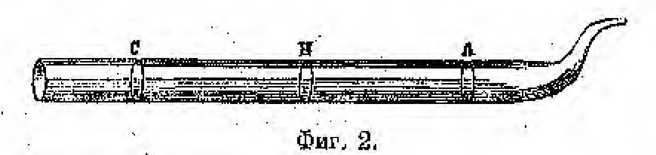
1) **Опредѣленіе углерода и водорода.** — Вѣсовое опредѣленіе двухъ этихъ элементовъ основывается на свойствѣ хромистосвинцовой соли или окиси мѣди производить сожиганіе органическихъ веществъ, на счетъ выдѣляющагося изъ нихъ кислорода, причемъ какъ хромистая соль, такъ и окись мѣди раскисляются. При этомъ сожиганіи весь водородъ органическаго вещества превращается въ воду и весь углеродъ въ углекислый газъ. Продукты сожиганія собираютъ въ приборахъ, предварительно взвѣшанныхъ; подъ конецъ операціи приборы эти взвѣшиваютъ снова, и путемъ вычисленія выводятъ изъ вѣса воды и углекислоты вѣсовыя количества содержащихся въ нихъ водорода и углерода.

Производство этого анализа требуетъ соблюденія многихъ мелочныхъ предосторожностей *). Должно начать операцію съ накаливанія

*) Элементарный анализъ подробно описанъ въ „Аналитической Химіи“ Жерара и Шанселя, переводъ Менделѣева, и въ книжкѣ Ю. Либиха: „Руководство къ анализу органическихъ веществъ“, переводъ Струбинскаго. Брауншвейгъ, 1858.

окиси мѣди до-красна, чтобы разрушить заключающуюся въ ней мелкую органическую пыль, и чтобы выдѣлить изъ нея гигроскопическую воду. Горячую окись мѣди, послѣ накаливанія, всыпаютъ въ чистый и сухой стекляной сосудъ и наглухо закрываютъ его пробкою. Въ этомъ сосудѣ окись мѣди медленно остываетъ, не притягивая болѣе влажности изъ воздуха. До наполненія сосуда сухою окисью мѣди, его предварительно обмываютъ два или три раза горячею окисью, отбрасывая тѣ порціи ея, которыя служили для промывки колбы. Эта промывка имѣетъ цѣлью полную просушку сосуда и удаленіе изъ него послѣднихъ частицъ пыли.

Потомъ берутъ трубку изъ тугоплавкаго стекла, длиною въ 0,65 метра, имѣющую до полутора сантиметра въ поперечникѣ. Этой трубкѣ даютъ форму, изображенную въ *фиг.* 2, вытягивая ее съ одного конца и запаивая этотъ конецъ.



Фиг. 2.

Эту трубку внутри тщательно обтираютъ пропускною бумагою, потомъ промываютъ ее горячею окисью мѣди, плотно закрываютъ хорошею пробкою и оставляютъ въ покоѣ.

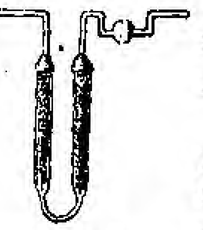
Потомъ приступаютъ къ подготовкѣ органическаго вещества, назначеннаго къ анализу. Если оно твердо, то его толкутъ въ порошокъ и просушиваютъ, нагрѣвая его въ колбочкѣ при 100° до тѣхъ поръ, пока послѣдовательныя взвѣшиванія не покажутъ болѣе разности въ вѣсѣ. Просушенный порошокъ пересыпаютъ въ маленькую сухую пробирку и тщательно взвѣшиваютъ, заткнувъ предварительно отверстіе пробирки хорошею пробкою.

Сдѣлавъ это, всыпаютъ въ сожигательную трубку нѣкоторое количество окиси мѣди, напр., до черты A, потомъ снимаютъ пробку съ пробирки, заключающей анализируемое вещество, и всыпаютъ содержаніе въ сожигательную трубку. Потомъ въ трубку всыпаютъ новую порцію окиси мѣди и размѣшиваютъ органическое вещество съ этою окисью съ помощью длинной мѣдной проволоки, одинъ конецъ которой заостренъ и свернутъ въ спираль. Стараются произвести операцію смѣшиванія такъ, чтобы смѣсь занимала въ сожигательной трубкѣ, приблизительно, то пространство, которое на нашемъ рисункѣ находится между буквами A и B. Наконецъ, наполняютъ трубку, въ пространствѣ между B и C чистою окисью мѣди, и плотно закрываютъ отверстіе пробкою.

Потомъ взвѣшиваютъ пробирку, въ которой заключалось органическое вещество и вычитаютъ найденный вѣсъ изъ извѣстнаго уже намъ вѣса пробирки съ веществомъ. Изъ разности вѣсовъ узнаютъ вѣсъ анализируемаго вещества.

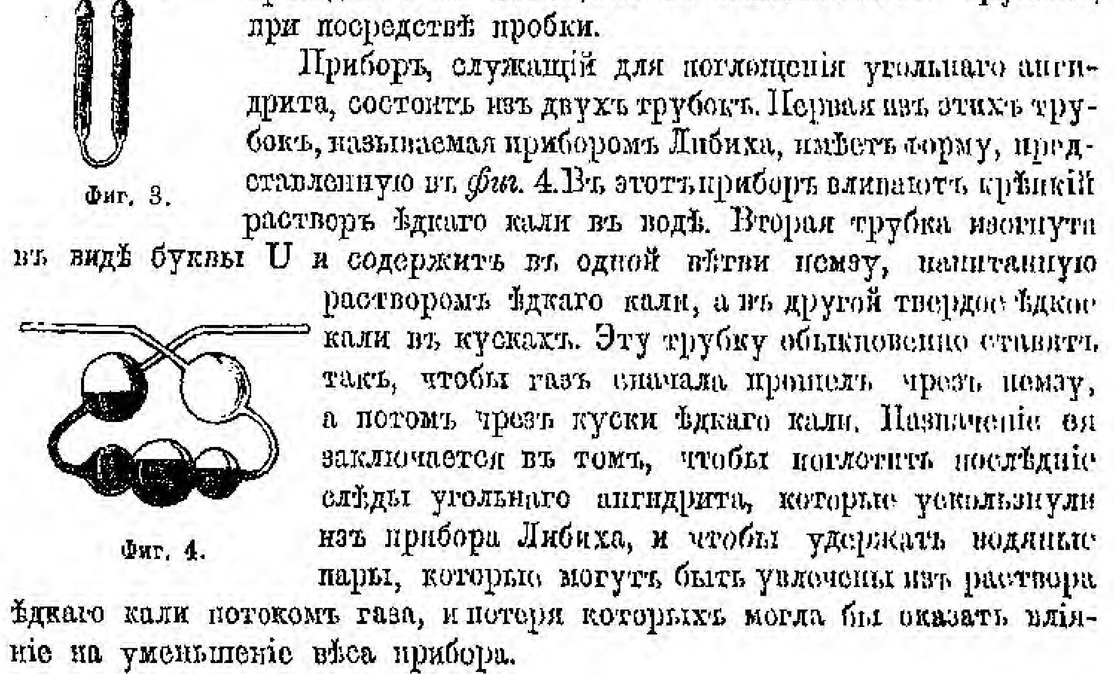
Въ заключеніе окружаютъ сожигательную трубку, снаружи, тонкимъ мѣднымъ или жестянымъ листомъ, чтобы она въ продолженіе операціи сожиганія не измѣняла своей формы, и вставляютъ въ открытый конецъ хорошую пробку, при посредствѣ которой она приводится въ сообщеніе съ аппаратами, служащими для поглощенія водяныхъ паровъ и угольнаго ангидрита.

Приборъ, назначенный для поглощенія водяныхъ паровъ, состоитъ изъ трубки въ видѣ буквы U, наполненной пемзою, напитанною сѣрною кислотою, или расплавленнымъ хлористымъ кальціемъ. Иногда одну половину трубки наполняютъ пемзою съ сѣрною кислотою, а другую—хлористымъ кальціемъ. Чтобы имѣть возможность употреблять этотъ приборъ для нѣсколькихъ анализовъ, замѣняютъ обыкновенную газоприводную трубку, въ одномъ изъ колѣнъ прибора, другою стеклянною трубкою съ небольшимъ шарикомъ. Большая часть воды сгустится, въ такомъ случаѣ, въ шарикѣ, который можно снять въ концѣ анализа, между тѣмъ какъ высушивающія вещества сохраняютъ свою способность поглощенія. Приборъ, такимъ образомъ, приметъ форму, изображенную на *фиг.* 3.


Фиг. 3.

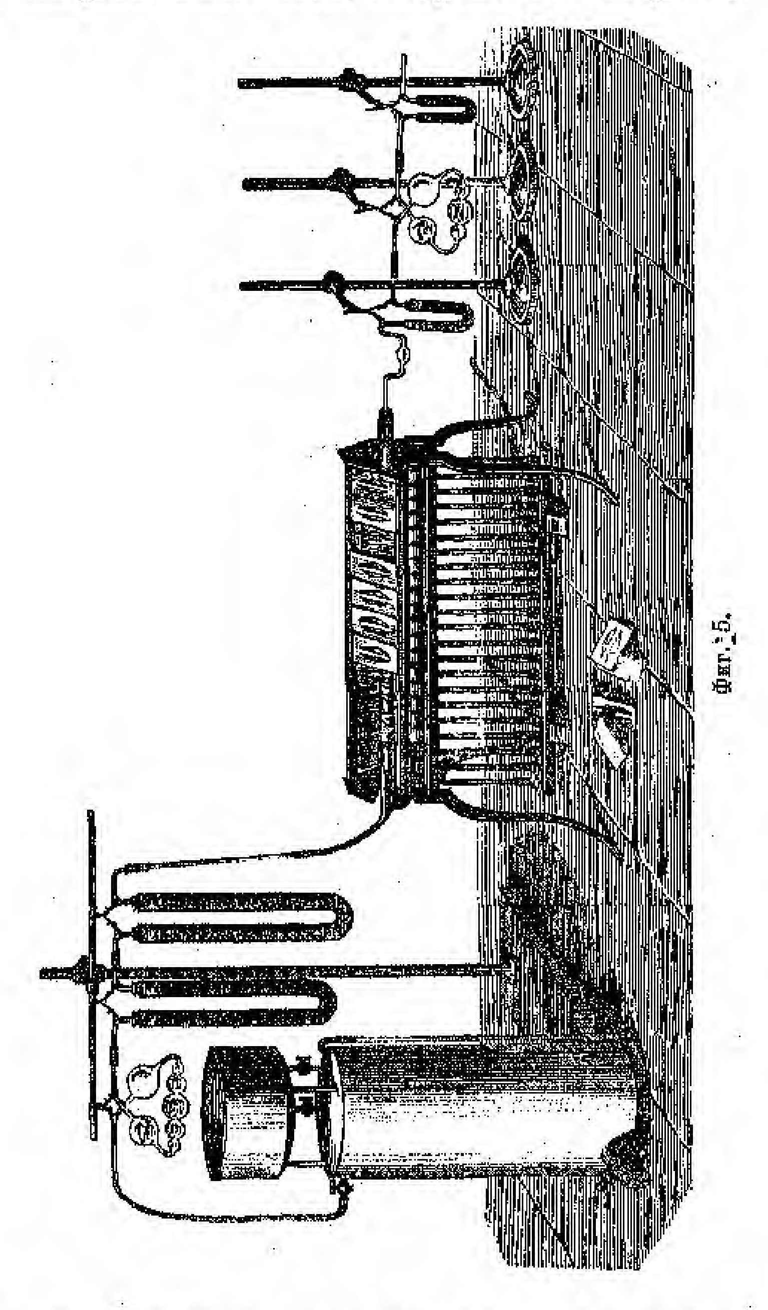
Тотъ конецъ прибора, который снабженъ шарикомъ, приводится въ сообщеніе съ сожигательною трубкою, при посредствѣ пробки.

Приборъ, служащій для поглощенія угольнаго ангидрита, состоитъ изъ двухъ трубокъ. Первая изъ этихъ трубокъ, называемая приборомъ Либиха, имѣетъ форму, представленную въ *фиг.* 4. Въ этотъ приборъ вливаютъ крѣпкій растворъ ѣдкаго кали въ водѣ. Вторая трубка изогнута въ видѣ буквы U и содержитъ въ одной вѣтви пемзу, напитанную растворомъ ѣдкаго кали, а въ другой твердое ѣдкое кали въ кускахъ. Эту трубку обыкновенно ставятъ такъ, чтобы газъ сначала прошелъ чрезъ пемзу, а потомъ чрезъ куски ѣдкаго кали. Назначеніе ея заключается въ томъ, чтобы поглотить послѣдніе слѣды угольнаго ангидрита, которые ускользнули изъ прибора Либиха, и чтобы удержать водяные пары, которые могутъ быть увлечены изъ раствора ѣдкаго кали потокомъ газа, и потеря которыхъ могла бы оказать вліяніе на уменьшеніе вѣса прибора.


Фиг. 4.

Приборъ Либиха приводится въ связь съ трубкою хлорокальціевою и съ трубкою, содержащею ѣдкое кали, посредствомъ каучуковыхъ связей.

Полный аппаратъ имѣетъ видъ, изображенный на *фиг.* 5.



Фиг. 5.

До начала анализа слегка нагрѣваютъ тотъ изъ шаровъ прибора Либиха, который находится въ непосредственномъ сообщеніи съ сожи-

тательною трубкою, съ цѣлью вытѣснить изъ него нѣкоторую часть воздуха; потомъ даютъ шару остыть. Въ такомъ случаѣ, внутри его образуется разрѣженное пространство, въ которое входитъ столбъ жидкости; вслѣдствіе этого, уровень жидкости въ двухъ шарахъ измѣняется. Если, по источеніи нѣсколькихъ минутъ, столбъ жидкости снова опускается, то можно быть увѣреннымъ, что внутрь аппарата проникаетъ наружный воздухъ; тогда внутреннее давленіе понемногу вступаетъ въ равновѣсіе съ наружнымъ давленіемъ атмосферы, и жидкость въ обоихъ шарахъ принимаетъ первоначальный уровень. Но если пробки и связи наглухо закрываютъ весь аппаратъ, то различіе въ уровнѣ жидкостей, заключающихся въ двухъ шарахъ, не нарушается.

Убѣдившись въ томъ, что наружный воздухъ не проникаетъ внутрь аппарата, приступаютъ къ процессу обжиганія, подвергая ту часть трубки, которая содержитъ чистую окись мѣди, накаливанію съ помощью накаленнаго угля или пламени свѣтильнаго газа. Когда эта часть трубки накалилась до-красна, тогда приступаютъ къ накаливанію слѣдующей части, и постепенно доходятъ до накаливанія той части сожигательной трубки, въ которой заключается смѣсь окиси мѣди съ органическимъ веществомъ. Тогда начинается процессъ сожиганія, и въ приборѣ Либиха ясно видно поглощеніе пузырьковъ газа. Если отдѣленіе газа значительно уменьшилось, то приступаютъ къ накаливанію слѣдующей части трубки, осторожно продолжая эту операцію до тѣхъ поръ, пока сожигательная трубка будетъ накалена по всей длинѣ ея. Подъ конецъ операціи останавливается дальнѣйшее отдѣленіе угольнаго ангидрита, между тѣмъ какъ небольшое количество этого газа, которое находится внутри сожигательной трубки, частью поглощается ѣдкимъ кали. Тогда давленіе внутри трубки уменьшается, жидкость въ одномъ изъ боковыхъ шариковъ прибора Либиха начинаетъ подыматься, и наружный воздухъ проникаетъ внутрь аппарата. Тогда отламываютъ кончикъ P сожигательной трубки и приводятъ отверстіе въ сообщеніе съ газометромъ, наполненнымъ кислородомъ, и, при посредствѣ каучуковой связи, пропускаютъ по трубкѣ струю этого газа. Кислородъ, до вступленія въ сожигательную трубку, долженъ пройти чрезъ приборы съ ѣдкимъ кали и хлористымъ кальціемъ, чтобы освободиться отъ водяныхъ паровъ и угольнаго ангидрита. Эта предосторожность потому необходима, что кислородъ, добытый обыкновеннымъ способомъ, почти всегда содержитъ незначительную примѣсь этихъ газовъ.

Кислородъ, проходя сквозь сожигательную трубку, вытѣсняетъ заключающіеся въ ней водяные пары и углекислый газъ, и довершаетъ процессъ сожиганія, если онъ, по какой бы ни было причинѣ, былъ неполонъ. Кромѣ того, онъ снова превращаетъ металлическую мѣдь

въ окись этого металла, и дѣлаетъ ее, слѣдовательно, пригодною *для* новыхъ анализовъ. Можно быть вполнѣ увѣреннымъ, что весь угольный ангидритъ вытѣсненъ изъ сожигательной трубки, если тлѣющая лучинка, поднесенная къ широкому отверстію ея, тотчасъ загорается.

Тогда останавливаютъ дальнѣйшій притокъ газа, разнимаютъ аппаратъ и пропускаютъ чрезъ приборы, назначенные для поглощенія продуктовъ сожиганія, струю воздуха, втягивая наружный воздухъ ртомъ, при посредствѣ каучуковой трубки. Къ этой операціи прибѣгаютъ для того, чтобы удалить изъ приборовъ свободный кислородъ, плотность котораго болѣе плотности воздуха, что привело бы, при взвѣшиваніи, къ ошибочнымъ результатамъ.

Потомъ взвѣшиваютъ отдѣльно трубку хлорокальціевую и отдѣльно двѣ остальныя трубки. Увеличеніе въ вѣсѣ ихъ, противъ вѣса этихъ же приборовъ до опыта, даетъ вѣсъ образовавшихся водяныхъ паровъ и угольнаго ангидрита. Положимъ, что вѣса этихъ тѣлъ будутъ P и P′; зная, что въ 11 частяхъ угольнаго ангидрита заключаются три части углерода, и что въ 9 частяхъ воды содержится одна часть водорода, мы составимъ пропорціи:

$$11 : 3 = P : x,\ x = \frac{3\ P}{11}$$

$$9 : 1 = P' : x,\ x = \frac{P'}{9}$$

Потомъ вычисляютъ процентное содержаніе углерода и водорода въ анализируемомъ веществѣ.

Если анализъ производится при помощи хромистосвинцовой соли, то должно вещество это предварительно сплавить и превратить въ мелкій порошокъ. Въ остальномъ, анализъ производится точно такъ же, какъ при помощи окиси мѣди.

Если вещество, подвергаемое анализу, при обыкновенныхъ условіяхъ жидко, то должно заключить его въ небольшой стеклянной шарикъ (*фиг.* 6). Для этого шарикъ слегка нагрѣваютъ и опрокидываютъ его, отверстіемъ трубки внизъ, въ жидкость. Тогда жидкость, подъ вліяніемъ атмосфернаго давленія, вливается внутрь шара. Если шарикъ содержитъ достаточное количество жидкости, то запаиваютъ вытянутую часть его на паяльной лампѣ. Взвѣсивъ предварительно пустой шаръ и потомъ шаръ, наполненный жидкостью, мы изъ разности узнаемъ вѣсъ заключающейся въ немъ жидкости.

Фиг. 6.

Потомъ приступаютъ къ наполненію сожигательной трубки окисью мѣди, руководясь правилами, описанными при анализѣ твердыхъ веществъ. Вмѣсто того, однако, чтобы внести въ трубку

твердое вещество, бросаютъ въ нее шарикъ, отломавъ предварительно кончикъ вытянутой части его. Потомъ продолжаютъ наполнять сожигательную трубку чистою окисью мѣди.

Если жидкость недостаточно летуча, то можетъ случиться, что часть ея не разложится, и что нѣкоторое количество несожженнаго углерода останется внутри шарика. Чтобы избѣгнуть этого неудобства, помѣщаютъ внутрь сожигательной трубки стеклянную палочку и потомъ бросаютъ шарикъ, заключающій вещество, съ нѣкоторою силою, такъ, чтобы сломать его и разлить жидкость по окиси мѣди. Тогда жидкость будетъ тѣсно смѣшана съ окисью мѣди, и всякая потеря въ углеродѣ дѣлается невозможною.

Если вещество, подверженное анализу, содержитъ хлоръ, бромъ, іодъ или сѣру и если анализъ производится съ помощью окиси мѣди, то должно всыпать въ сожигательную трубку, между окисью мѣди и пробкою, небольшое количество хромистосвинцовой соли. Если не прибѣгнуть къ этому веществу, то могутъ образоваться летучіе продукты, состоящіе изъ хлористой, бромистой или іодистой мѣди, которые поглотятся вмѣстѣ съ водою въ хлорокальціевой трубкѣ, или изъ сѣрнистаго ангидрита, отлично поглощающагося ѣдкимъ кали. Но въ присутствіи хромистосвинцовой соли, эти продукты превратятся въ нелетучія соединенія, состоящія изъ хлористаго, бромистаго или іодистаго свинца или изъ сѣрносвинцовой соли, и точность анализа не будетъ нарушена.

Если вещество содержитъ азотъ, то, во время процесса сожиганія, образуется окись азота. Приходя въ соприкосновеніе съ кислородомъ, газъ этотъ превращается въ азотноватую окись, которая отлагается частью въ хлорокальціевой трубкѣ въ видѣ азотной кислоты, частью въ приборѣ Либиха въ видѣ смѣси щелочныхъ солей азотной и азотистой кислотъ. Вслѣдствіе этого, анализъ окажется совершенно невѣрнымъ. Чтобы избѣжать образованія окиси азота, помѣщаютъ между окисью мѣди и пробкою столбъ мѣдныхъ стружекъ и накаливаютъ эту часть сожигательной трубки, въ продолженіе всего времени анализа, до-красна. Металлическая мѣдь, накаленная до-красна, разлагаетъ окись азота на азотъ и кислородъ и вступаетъ съ послѣднимъ изъ этихъ газовъ въ химическое соединеніе, между тѣмъ какъ свободный азотъ никакъ не можетъ оказать вреднаго вліянія на правильный ходъ анализа.

Г. Пиріа нѣсколько измѣнилъ описанный нами способъ элементарнаго анализа органическихъ соединеній. Сожигательная трубка, употребляемая г. Пиріа, открыта съ обоихъ концевъ и раздѣлена на двѣ части при помощи азбестовой пробки. Передняя часть трубки наполнена окисью мѣди и накаливается во время анализа до-красна. Въ

заднюю часть трубки помѣщаютъ лодочку, содержащую то вещество, которое подвергаютъ анализу. Установивъ въ этой части трубки токъ кислороднаго газа, подвергаютъ накаливанію ту часть трубки, въ которой находится органическое вещество. Подъ конецъ операціи накаливаніе должно производиться по всей длинѣ сожигательной трубки. При анализѣ, производимомъ по способу г. Пиріа, органическое вещество сожигается единовременно подъ вліяніемъ кислорода и окиси мѣди; сожиганіе, слѣдовательно, происходитъ полнѣе, чѣмъ по обыкновенному способу.

Кромѣ того, г. Пиріа совѣтуетъ помѣщать въ концѣ всего аппарата аспираторъ, значительно уменьшающій давленіе внутри сожигательной трубки. Прибѣгая къ употребленію аспиратора, вполнѣ можно надѣяться, что часть углекислаго газа не будетъ накопляться въ скважинахъ пробки, которыя при усиленномъ дѣйствіи аспиратора наполнятся развѣ наружнымъ воздухомъ.

Чтобы доказать пользу отъ употребленія аспираторовъ, г. Пиріа показалъ, что при обыкновенномъ ходѣ элементарнаго анализа часть углекислаго газа всегда поглощается пробкою. Для этого онъ погрузилъ пробку въ сосудъ съ известковою водою и помѣстилъ все это подъ колоколъ пневматической машины. Чрезъ нѣкоторое время отдѣлялись мелкіе пузырьки газа, производившаго въ известковой водѣ бѣлую муть.

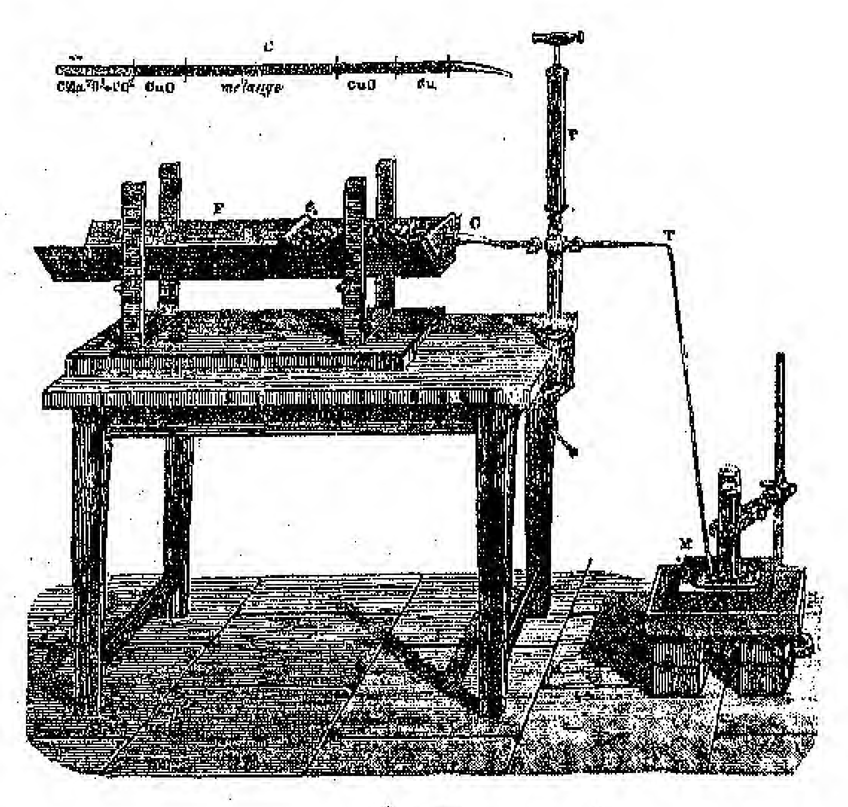
2) **Опредѣленіе азота.**—Азотъ, заключающійся въ органическихъ тѣлахъ, можетъ быть опредѣленъ непосредственно, въ объемахъ или въ видѣ аммоніака. Первый изъ этихъ способовъ есть общій, между тѣмъ какъ второй способъ не можетъ быть примѣненъ къ анализу такихъ соединеній, которыя содержатъ группу NO^2.

Чтобы опредѣлить азотъ въ объемахъ, берутъ сожигательную тугоплавкую трубку, длиною въ 90 сантиметровъ. Сначала въ трубку всыпаютъ небольшое количество двойной (кислой) углenатріевой соли, потомъ всыпаютъ нѣсколько чистой окиси мѣди и вносятъ твердое органическое вещество, въ видѣ порошка, смѣшивая его съ новымъ количествомъ окиси мѣди, или бросаютъ жидкое вещество, предварительно влитое въ стеклянной шарикъ. Сдѣлавъ это, всыпаютъ новую порцію окиси мѣди, какъ при обыкновенномъ элементарномъ анализѣ, и, въ заключеніе, вдавливаютъ въ сожигательную трубку цилиндръ изъ мѣдныхъ стружекъ.

Когда сожигательная трубка наполнена, то вытягиваютъ тотъ конецъ ея, который слѣдуетъ за металлическою мѣдью, и приводятъ его, съ помощью каучуковой трубки, въ сообщеніе съ однимъ изъ крановъ небольшаго воздушнаго насоса. Другой кранъ чрезъ соединенъ по-

средствомъ каучука съ изогнутою, стеклянною, газоотводною трубкою, вертикальная часть которой имѣетъ, по крайней мѣрѣ, 80 сантиметровъ въ длину. Посредствомъ этой трубки газъ отводится въ ртутную ванну.

Аппаратъ изображенъ на *фиг.* 7.



Фиг. 7.

Когда все устроено, слѣдуетъ прежде всего убѣдиться, что каучуковыя связи и краны не пропускаютъ воздуха. Для этого приводятъ небольшой насосъ въ дѣйствіе; тогда въ газоотводной трубкѣ подымется столбъ ртути, который не долженъ снова опускаться, когда дѣйствіе поршня пріостановилось.

Убѣдившись въ томъ, что аппаратъ не пропускаетъ наружнаго воздуха, должно позаботиться объ удаленіи изъ него того воздуха, который заключается въ трубкахъ. Для этого сначала приводятъ въ дѣйствіе пневматическую машину, а потомъ приступаютъ къ легкому накаливанію той части сожигательной трубки, въ которой заключается двойная угленатріевая соль. Тотчасъ выдѣляется углекислый газъ, который уравновѣшиваетъ наружное давленіе. Послѣ этого снова выкачиваютъ воздухъ и продолжаютъ эту операцію до тѣхъ поръ, пока

газъ, выдѣляющійся изъ трубки, во время накаливанія двойной углe-натріевой соли, вполнѣ поглощается растворомъ ѣдкаго кали.

Когда воздухъ вполнѣ удаленъ, то помѣщаютъ надъ газоотводною трубкою стеклянной колоколъ, раздѣленный на части равной емкости и наполненный ртутью. Поверхъ ртути находится невысокій столбъ раствора ѣдкаго кали въ водѣ. Потомъ накаливаютъ ту часть сожигательной трубки, которая содержитъ мѣдныя стружки и чистую окись мѣди.

Когда эта часть трубки накалена до-красна, то приступаютъ къ накаливанію той части окиси мѣди, которая лежитъ по сосѣдству съ угленатріевою солью, и понемногу приближаются къ смѣси органическаго вещества съ окисью мѣди. Подъ конецъ операціи трубка накаливается по всей длинѣ своей.

Во время этой операціи происходитъ сожиганіе углерода, водорода и азота органическаго вещества на счетъ кислорода окиси мѣди. При этомъ образуется окись азота, которая, по мѣрѣ образованія, разлагается отъ соприкосновенія съ металлическою мѣдью и превращается въ свободный азотъ, который, чрезъ газоотводную трубку, проходитъ въ колоколъ.

Въ заключеніе приступаютъ къ измѣренію объема газа, заключающагося въ колоколѣ. Этотъ газъ состоитъ изъ чистаго азота, потому что углекислый газъ и большая часть водяныхъ паровъ поглощены щелочнымъ растворомъ. Чтобы съ точностью опредѣлить его объемъ, переливаютъ газъ въ узкую стеклянную трубку, съ дѣленіемъ, которую помѣщаютъ въ водяную ванну. Работая по этому способу, нѣтъ надобности просушивать газъ, который въ водяной ваннѣ насыщается такимъ количествомъ водяныхъ паровъ, которое соотвѣтствуетъ данной температурѣ.

Узнавъ объемъ газа, должно привести его къ объему при нормальномъ давленіи и нормальной температурѣ. Это достигается при помощи слѣдующей формулы, въ которой v есть объемъ, найденный опытомъ, а v' объемъ исправленный:

$$v' = \frac{v\,(H - f)}{760\,(1 + 0{,}00367t)}$$

Умноживъ исправленный объемъ числомъ 0,0012562, выражающимъ собою вѣсъ одного кубическаго сантиметра азота, изображенный въ граммахъ, мы найдемъ вѣсъ азота, собраннаго во время анализа. Этотъ вѣсъ легко переложить на 100 частей вещества, съ помощью пропорціи.

Буква f, въ вышеприведенной формулѣ, представляетъ упругость водяного пара, H — высоту давленія, t — температуру. Мы въ приложен-

ной таблицѣ приводимъ величины f, найденныя г. Реньо, и величины показателя 760 (1 + 0,00367 t) = d для температуръ отъ 0° до 30°.

t.	d.	f.	t.	d.	f.	t.	d.	f.
0°	760,0	4,6	11°	790,7	9,8	22°	821,4	19,7
1°	762,8	4,9	12°	793,5	10,5	23°	824,1	20,9
2°	765,6	5,3	13°	796,3	11,2	24°	826,9	22,2
3°	768,4	5,7	14°	799,1	11,9	25°	829,7	23,6
4°	771,2	6,1	15°	801,8	12,7	26°	832,5	25,0
5°	773,9	6,5	16°	804,6	13,5	27°	835,3	26,5
6°	776,7	7,0	17°	807,4	14,4	28°	838,1	28,1
7°	779,5	7,5	18°	810,2	15,3	29°	840,9	29,8
8°	782,3	8,0	19°	813,0	16,3	30°	843,7	31,5
9°	785,1	8,6	20°	815,8	17,4			
10°	787,9	9,2	21°	818,6	18,5			

Описанный нами способъ анализа заключаетъ въ себѣ источникъ заблужденія, который должно устранить. Иногда случается, что нѣкоторое, хотя незначительное, количество окиси азота ускользаетъ отъ возстановляющаго дѣйствія металлической мѣди. Такъ какъ этотъ газъ состоитъ только въ половину, по объему, изъ азота, то должно всякій разъ увѣриться, нѣтъ ли его въ измѣрительномъ сосудѣ и опредѣлить количество его.

Послѣ измѣренія объема газа вышеописаннымъ образомъ, переносятъ измѣрительный сосудъ, вмѣстѣ съ содержаніемъ, въ растворъ сѣрножелѣзной соли закиси или въ растворъ марганцовой соли калія. Окисъ азота *поглощается этими растворами*. Измѣряютъ объемъ чистаго азота и изъ разности вновь опредѣленнаго объема и объема первоначальнаго опредѣляютъ количество поглощенной окиси азота. Потомъ прибавляютъ къ объему чистаго азота половину объема окиси азота, и изъ этихъ данныхъ вычисляютъ результатъ по формулѣ, приведенной выше.

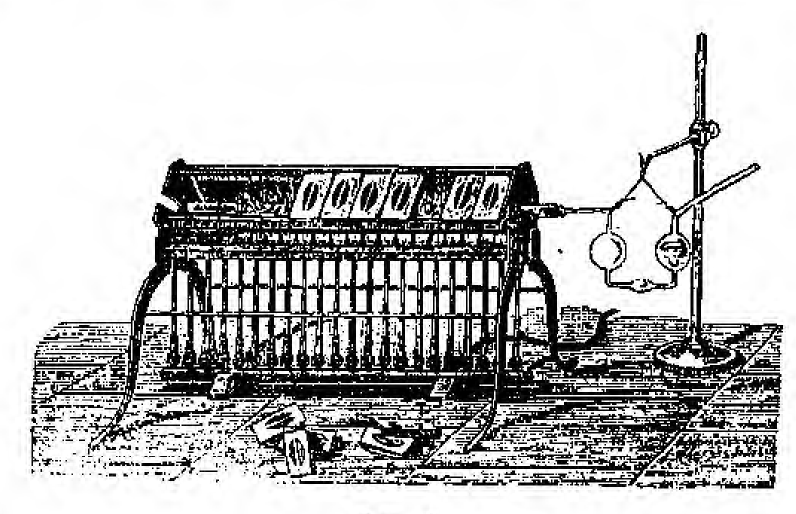
Азотъ можетъ быть также опредѣленъ въ видѣ аммоніака. Гг. Вилль и Варрентраппъ, описавшіе этотъ способъ, предлагаютъ произвести операцію слѣдующимъ образомъ:

Въ сожигательную трубку по наружному виду ничѣмъ не отличающуюся отъ трубки, употребляемой для опредѣленія углерода и водорода, всыпаютъ смѣсь натристой извести *) съ тремя дециграммами

*) Чтобы приготовить натристую известь обливаютъ двѣ части негашеной извести растворомъ одной части ѣдкаго натра. Смѣсь просушиваютъ и обжигаютъ въ тиглѣ. Ее сохраняютъ въ банкѣ съ притертою пробкою.

(приблизительно) органическаго вещества. Потомъ наполняютъ остальную часть трубки натристою известью и вставляютъ въ нее азбестовую пробку, чтобы избѣгнуть разбрасыванія массы. Потомъ сожигательную трубку приводятъ, при посредствѣ хорошей пробки, въ сообщеніе съ стеклянымъ приборомъ, начертаннымъ на *фиг.* 8.

Стекляный приборъ содержитъ крѣпкую хлористоводородную кислоту.



Фиг. 8.

Сожиганіе должно быть произведено какъ при обыкновенномъ элементарномъ анализѣ. Подъ вліяніемъ натристой извести азотъ органическаго вещества превращается въ аммоніакъ, который поглощается хлористоводородною кислотою. Когда пріостановится выдѣленіе газа, отламываютъ кончикъ сожигательной трубки и втягиваютъ наружный воздухъ, при помощи каучуковой трубки, укрѣпляемой на открытомъ концѣ стекляннаго прибора. Потокомъ воздуха увлекаются послѣдніе слѣды аммоніакальнаго газа изъ сожигательной трубки и передаются хлористоводородной кислотѣ.

Потомъ переливаютъ соляную кислоту въ фарфоровую чашку и тщательно обмываютъ стекляной приборъ перегнанною водою. Промывную воду также вливаютъ въ фарфоровую чашку. Сдѣлавъ это, приливаютъ къ жидкости избытокъ хлорной (двухлористой) платины и выпариваютъ ее въ водяной банѣ до-суха; остатокъ обмываютъ со смѣсью спирта съ эфиромъ, собираютъ на фильтрѣ и просушиваютъ. Въ заключеніе массу прокаливаютъ и взвѣшиваютъ металлическую платину, образующуюся при разложеніи ея. Изъ вѣса этого металла выводятъ вѣсъ азота, основываясь на томъ, что одному атому платины соотвѣтствуютъ два атома или одна частица азота.

Можно такъ же собрать аммоніакъ въ титрованномъ растворѣ сѣрной кислоты, и потомъ опредѣлить количество этого основанія волюметрическимъ способомъ.

3) **Опредѣленіе хлора, брома и іода.** — Чтобы опредѣлить количество хлора, брома или іода, заключающееся въ органическомъ веществѣ, разлагаютъ его при помощи чистой извести. Тогда образуются хлористый кальцій, бромистый кальцій или іодистый кальцій. Эти соли получаются съ примѣсью углерода, отъ органическаго тѣла и большаго избытка свободной извести. Давъ массѣ остыть, обрабатываютъ ее водою и чистою азотною кислотою; при этомъ какъ известь, такъ равно и хлористый кальцій, вполнѣ растворятся. Жидкость процѣживаютъ, чтобы удалить изъ нея примѣсь углерода; фильтръ тщательно промываютъ и приливаютъ промытныя воды къ процѣженной жидкости. Потомъ жидкость обрабатываютъ азотно-серебряною солью и кипятятъ для полнѣйшаго выдѣленія осадка. Въ заключеніе процѣживаютъ чрезъ шведскую бумагу.

Когда весь осадокъ собранъ на фильтрѣ, то его просушиваютъ и тщательно снимаютъ съ него хлористое серебро, которое бросаютъ въ небольшой фарфоровый тигель и плавятъ въ пламени спиртовой лампы.

Фильтръ, съ котораго сняли хлористое серебро, складываютъ, обвязываютъ платиновою проволокою и вполнѣ сожигаютъ; небольшое количество хлористаго серебра, которое къ нему пристало, разлагается углеродистоводородными газами, образующимися при сожиганіи бумаги, и выдѣляется серебро въ металлическомъ видѣ.

Взвѣсивъ фарфоровый тигель до и послѣ внесенія въ него хлористаго серебра, мы узнаемъ вѣсъ послѣдняго.

Взвѣсивъ, далѣе, платиновую проволоку отдѣльно и потомъ взвѣсивъ ее снова вмѣстѣ съ золою отъ фильтра, мы изъ разности узнаемъ вѣсъ серебра и золы фильтра въ совокупности. Вычитая изъ него вѣсъ золы, опредѣленный предварительнымъ опытомъ, мы узнаемъ вѣсъ серебра.

Потомъ опредѣляютъ, путемъ вычисленія, то количество хлористаго серебра, которое соотвѣтствуетъ найденному количеству металлическаго серебра, и прибавляютъ его къ вѣсу хлористаго серебра, заключающагося въ тиглѣ. Въ заключеніе, опредѣляютъ, также путемъ вычисленія, то количество хлора, которое соотвѣтствуетъ найденному количеству хлористаго серебра.

Для опредѣленія іода и брома поступаютъ такимъ же образомъ.

Чтобы разложить вещество при помощи извести, берутъ трубку длиною въ 50 сантиметровъ при 1 сантиметрѣ въ поперечникѣ, закрываютъ ее съ одного конца и наполняютъ ее точно такъ же, какъ для

элементарнаго анализа, съ тою лишь разницею, что, вмѣсто окиси мѣди, берутъ известь.

Первоначально накаливаютъ ту часть трубки, которая содержитъ чистую известь; потомъ принимаются за накаливаніе той части, которая содержитъ смѣсь извести съ веществомъ, подвергаемымъ анализу. Когда трубка, по всей длинѣ ея, накалена до-красна и содержалась въ продолженіе нѣкотораго времени при этой температурѣ, то вынимаютъ ее изъ огня и оставляютъ охладиться.

Когда трубка охладилась, то вынимаютъ изъ нея, небольшими порціями, известь и бросаютъ ее въ колбу, содержащую перегнанную воду. Потомъ промываютъ внутренность трубки разведенною азотною кислотою и оканчиваютъ операцію опредѣленія хлора, брома или іода вышеизложенными пріемами и вычисленіями.

Если вещество, въ которомъ опредѣляютъ углеродъ или хлоръ, очень летуче, то вытягиваютъ одинъ изъ концевъ сожигательной трубки на паяльной лампѣ и соединяютъ вытянутый конецъ съ стекляннымъ шаровиднымъ пріемникомъ, посредствомъ каучука (*фиг.* 9).



Фиг. 9.

Вытянутый кончикъ пріемника отламываютъ только тогда, когда окись мѣди или известь уже накалена до-красна. При обыкновенномъ элементарномъ анализѣ съ пользою прибѣгаютъ къ употребленію пріемника съ двумя отверстіями, чтобы возможно было пропустить чрезъ него, подъ конецъ операціи, кислородъ и удалить изъ нея то количество углекислаго газа, которое въ немъ могло бы накопиться.

4) **Опредѣленіе сѣры, фосфора и мышьяка.** — Самый простой способъ опредѣленія этихъ веществъ заключается въ превращеніи ихъ въ растворимыя соли сѣрной, фосфорной или мышьяковой кислоты и въ опредѣленіи изъ нихъ одного изъ этихъ трехъ элементовъ пріемами, употребляемыми въ минеральной химіи.

Чтобы окислить сѣру, фосфоръ или мышьякъ, заключающіеся въ органическихъ веществахъ, нагрѣваютъ эти вещества, въ продолженіе двѣнадцати часовъ, съ дымящею азотною кислотою, въ запаянной трубкѣ при температурѣ 200°. Открывъ трубку, насыщаютъ кислоту ѣдкимъ кали; растворъ медленно выпариваютъ, и остатокъ плавятъ въ платиновомъ тиглѣ. Охлажденная масса содержитъ вышеупомянутые металлоиды въ высшей степени окисленія.

Если нужно опредѣлить сѣру, то обрабатываютъ растворъ хлори-

стымъ баріемъ и слегка нагрѣваютъ жидкость. Осадокъ собираютъ на фильтрѣ, потомъ тщательно его промываютъ, сушатъ и обжигаютъ, вмѣстѣ съ фильтромъ, въ платиновомъ тиглѣ, до-красна. Такъ какъ уголь, выдѣляющійся при обжиганіи фильтра, раскисляетъ часть сѣрнобаріевой соли, то должно позаботиться о новомъ превращеніи раскисленнаго соединенія въ соль сѣрной кислоты. Для этого обливаютъ осадокъ небольшимъ количествомъ смѣси азотной кислоты съ сѣрною кислотою и выпариваютъ до-суха. Вычтя изъ вѣса сѣрнобаріевой соли вѣсъ золы изъ фильтра, опредѣляютъ количество сѣры, заключающееся въ веществѣ, подверженномъ анализу.

Для опредѣленія мышьяка или фосфора, обрабатываютъ растворъ со смѣсью сѣрномагніевой соли, съ хлористымъ аммоніемъ и ѣдкимъ аммоніакомъ, и оставляютъ смѣсь часовъ на 12 въ покоѣ.

Чтобы опредѣлить фосфоръ, собираютъ осадокъ на небольшомъ фильтрѣ, просушиваютъ его и накаливаютъ, въ фарфоровомъ тиглѣ, докрасна; тогда двойная аммоніачномагніевая соль превратится въ магніевую соль пирофосфорной кислоты. Изъ вѣса этого соединенія вычитаютъ вѣсъ золы изъ фильтра и, путемъ вычисленія, опредѣляютъ то количество фосфора, которое заключается въ соли. Вычисленіе произвести весьма легко, если извѣстна формула соли

$$\left.\begin{matrix} PO''' \\ PO''' \\ Mg^2 \end{matrix}\right\} O^5.$$

Если нужно опредѣлить мышьякъ, то собираютъ двойную аммоніачномагніевую соль на фильтрѣ, взвѣшенномъ послѣ просушки при 100°; потомъ просушиваютъ фильтръ вмѣстѣ съ осадкомъ при 100° и взвѣшиваютъ ихъ. Вычитая изъ общаго вѣса вѣсъ фильтра, мы найдемъ вѣсъ двойной соли, изъ котораго можно вычисленіемъ опредѣлить количество мышьяка; для этого достаточно знать формулу двойной соли:

$$2\left(\left.\begin{matrix} AsO''' \\ Mg \\ NH^4 \end{matrix}\right\} O^3\right), H^2O.$$

При накаливаніи этой соли, т. е. во время превращенія ея въ магніевую соль пиромышьяковой кислоты, должно ожидать потери отъ 3 до 4 проц. мышьяка.

5) **Опредѣленіе металловъ.** — Чтобы опредѣлить металлы, превращаютъ органическое вещество въ золу. Если при этомъ металлъ выдѣлится въ чистомъ видѣ (что бываетъ съ золотомъ, платиною и серебромъ), то ограничиваются простымъ взвѣшиваніемъ его; но если металлъ получится въ видѣ окисла или углекислаго соединенія, то опредѣляютъ количество его по способамъ, употребляемымъ въ минеральной химіи.

Эвдіометрическій анализъ. — Для анализа газовъ можно прибѣгнуть къ способамъ вышеизложеннымъ, стоитъ только пропустить въ сожигательную трубку точно измѣренный объемъ газа, плотность котораго извѣстна. Если газы не содержатъ другихъ элементовъ, кромѣ водорода и углерода, то гораздо удобнѣе опредѣлять ихъ составъ съ помощью эвдіометра. Эвдіометръ можетъ быть, впрочемъ, примѣненъ къ опредѣленію количества углерода и въ такихъ соединеніяхъ, которыя содержатъ кислородъ.

При изученіи минеральной химіи мы уже имѣли случай видѣть, какъ съ помощью эвдіометра производятъ анализъ атмосфернаго воздуха и смѣси газовъ, образующихся при разложеніи аммоніакальнаго газа электричествомъ.

Анализъ различныхъ сложныхъ газовъ, съ которыми намъ придется познакомиться при изученіи органической химіи, сопряженъ, впрочемъ, съ нѣкоторыми затрудненіями, потому что мы имѣемъ дѣло не со смѣсями, но съ дѣйствительными химическими соединеніями, въ которыхъ элементы соединились между собою съ нѣкоторымъ сокращеніемъ объемовъ.

Разсмотримъ, для примѣра, анализъ одного изъ газообразныхъ углеродистыхъ водородовъ.

Вводятъ въ эвдіометръ опредѣленный объемъ V этого газа и прибавляютъ къ нему объемъ V' чистаго кислорода, производя смѣсь такъ, чтобы кислорода непремѣнно было бы въ избыткѣ. Объемъ смѣси газовъ равенъ, слѣдовательно, $V + V'$.

Чрезъ смѣсь пропускаютъ электрическую искру; тогда углеродистоводородный газъ сгоритъ и превратится въ водяные пары и угольный ангидритъ. Такъ какъ водяные пары, однако, сгустятся, то газовый остатокъ будетъ состоять изъ смѣси угольнаго ангидрита съ кислородомъ. Измѣряютъ объемъ газоваго остатка, который, положимъ, равенъ V'', и потомъ поглощаютъ угольный ангидритъ ѣдкимъ кали. Если объемъ, послѣ поглощенія угольнаго ангидрита, равенъ V''', то $V'' - V'''$ выражаетъ собою количество поглощеннаго газа.

Газъ, заключающійся въ эвдіометрѣ, состоитъ, слѣдовательно, изъ чистаго кислорода. Чтобы въ этомъ увѣриться, вводятъ въ эвдіометръ избытокъ водорода и чрезъ смѣсь пропускаютъ электрическую искру; происходящее уменьшеніе въ объемѣ укажетъ на образованіе воды и на удаленіе кислорода. Пусть объемъ кислорода равенъ V''''.

Извѣстно, что угольный ангидритъ содержитъ объемъ кислорода, равный собственному; объемъ кислорода, употребленнаго для образованія угольнаго ангидрита равенъ, слѣдовательно, величинѣ $V'' - V'''$. Прибавивъ это количество къ V'''' и вычитая эту сумму изъ первоначальнаго объема кислорода V', мы изъ разности найдемъ то ко-

личество кислорода, которое было необходимо для образованія воды. Чтобы узнать количество водорода, заключающееся въ анализируемомъ веществѣ, стоитъ только помножить объемъ кислорода на два.

Зная плотности угольнаго ангидрита, водорода и органическаго вещества, подверженнаго анализу, мы вычислимъ вѣсовое процентное содержаніе элементовъ, входящихъ въ составъ вещества.

Если вещество содержитъ кислородъ, то можно съ помощью эвдіометра опредѣлить количество углерода, въ немъ заключающееся, но невозможно сдѣлать этимъ путемъ опредѣленіе водорода, потому что для этого необходимо знать то количество кислорода, которое соединилось съ водородомъ, что рѣшительно невозможно, потому что количество кислорода, заключающееся въ изслѣдуемомъ веществѣ, не извѣстно.

Во всякомъ случаѣ, эвдіометрическій методъ укажетъ на присутствіе кислорода въ веществѣ, подвергаемомъ анализу. Если работать такъ, какъ будто мы имѣемъ дѣло съ углеродистымъ водородомъ, и вычислить потомъ вѣсовыя отношенія, то найдемъ, что сумма найденныхъ количествъ углерода и водорода будетъ менѣе вѣса взятаго вещества.

Вещества, содержащія углеродъ, водородъ и азотъ, могутъ быть весьма удобно анализируемы по эвдіометрическому способу.

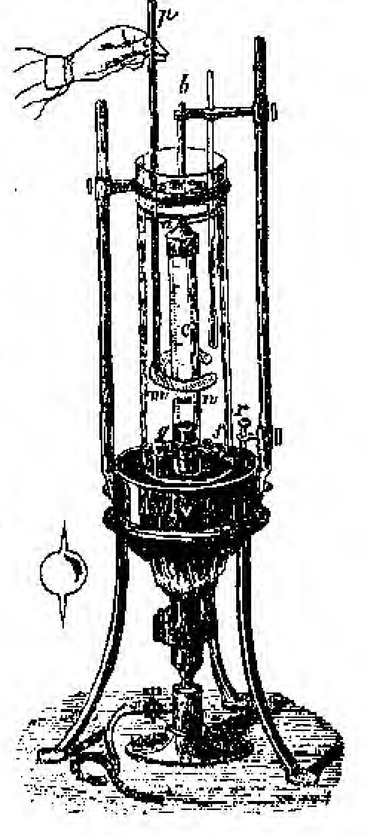
Плотность паровъ.

Плотностью пара тѣла называютъ отношеніе, существующее между вѣсомъ одного объема этого тѣла въ парообразномъ состояніи и вѣсомъ равнаго объема воздуха, разсматриваемымъ при одинаковыхъ условіяхъ давленія и температуры.

Опредѣляютъ плотности паровъ по одному изъ двухъ, наиболѣе употребительныхъ способовъ: по способу Гэ-Люссака или по способу Дюма. Въ послѣднее время введенъ былъ въ науку еще одинъ способъ опредѣленія плотности пара, придуманный г. Девилемъ; но этотъ способъ примѣняется преимущественно въ химіи минеральной, когда приходится опредѣлять плотность пара такихъ тѣлъ, которыя кипятъ при весьма высокой температурѣ. Работая по этому способу, возвышаютъ жаръ до 500°, т. е. до температуры неудобопримѣнимой для изслѣдованія органическихъ тѣлъ, большая часть которыхъ разлагается, не достигнувъ этой степени нагрѣванія.

Способъ Гэ-Люссака. — Работая по этому способу, опредѣляютъ объемъ, занимаемый паромъ, образующимся изъ опредѣленнаго, предварительно взвѣшеннаго количества жидкости. Потомъ опредѣляютъ, путемъ вычисленія, вѣсъ равнаго объема воздуха, при одинаковыхъ усло-

віяхъ давленія и температуры. Раздѣливъ, наконецъ, вѣсъ пара на вѣсъ воздуха, мы получимъ число, соотвѣтствующее искомой плотности. Аппаратъ, употребляемый для производства опыта, состоитъ изъ чугуннаго сосуда (*фиг.* 10), который наполняютъ сухою ртутью и нагрѣваютъ на печкѣ или въ пламени газоваго рожка. Въ чугунный сосудъ опрокидывается пробирка, раздѣленная на части равнаго объема и также наполненная сухою ртутью. Вокругъ пробирки помѣщается стеклянной, цилиндрическій сосудъ, сверху и снизу открытый, діаметръ котораго 5-ю или 6-ю сантиметрами менѣе діаметра чугуннаго горшка. Пробирка и стеклянной цилиндръ удерживаются въ вертикальномъ направленіи при помощи желѣзныхъ прутьевъ, укрѣпленныхъ на стѣнкахъ горшка.



Фиг. 10.

Въ кольцеобразное пространство, существующее между пробиркою и стекляннымъ цилиндромъ, вливаютъ воду и погружаютъ термометръ, чтобы слѣдить за температурою ея. Одинъ изъ желѣзныхъ прутьевъ, о которыхъ мы упомянули, имѣетъ на нижней части своей иглу, назначаемую для опредѣленія наружнаго уровня жидкости.

Въ пробирку вводятъ небольшой шарикъ, совершенно наполненный жидкостью, плотность пара которой мы желаемъ опредѣлить. Шарикъ взвѣшиваютъ сначала самъ по себѣ, потомъ вмѣстѣ съ жидкостью, чтобы изъ разности вѣсовъ опредѣлить вѣсъ испытуемой жидкости. Помѣстивъ шарикъ въ пробирку, приступаютъ къ нагрѣванію ртути. Теплота постепенно передается пробиркѣ и водѣ; жидкость, заключающаяся въ шарикѣ, постоянно увеличиваясь въ объемѣ, давитъ на стѣнки шарика, разрываетъ ихъ и превращается въ парообразное состояніе, вытѣсняя изъ пробирки ртуть. Когда вся жидкость успѣла принять парообразное состояніе, и температура воды возвысилась до той точки, при которой желаютъ сдѣлать опредѣленіе, то отмѣчаютъ температуру и сосчитываютъ на пробиркѣ объемъ, занимаемый паромъ. Слѣдуетъ, кромѣ того, измѣрить давленіе, дѣйствующее на паръ; очевидно, что оно равно барометрическому давленію, уменьшенному высотою ртутнаго столба, поднятаго внутри пробирки, выше наружной поверхности этой жидкости.

Достаточно, слѣдовательно, узнать давленіе барометра и измѣрить

высоту ртутнаго столба, поднятаго въ пробиркѣ, чтобы имѣть всѣ данныя, необходимыя для опредѣленія степени давленія, производимаго на паръ, который заключается внутри пробирки.

Чтобы произвести точное измѣреніе, устанавливають нижнюю точку иглы въ уровень съ наружною поверхностью ртути, потомъ опредѣляють, съ помощью катетометра, вертикальное разстояніе, отдѣляющее верхнюю точку иглы отъ уровня ртути, заключающейся въ пробиркѣ. Приложивъ къ числу, полученному этимъ путемъ, длину иглы, предварительно измѣренную, мы съ точностью опредѣлимъ высоту ртутнаго столба.

Мы, слѣдовательно, узнали вѣсъ P извѣстнаго объема пара, при опредѣленной температурѣ и опредѣленномъ давленіи. Вѣсъ P′ равнаго объема воздуха, при тѣхъ же условіяхъ температуры и давленія, найдется изъ формулы

$$P' = 0{,}0012932 + \frac{V(H-h)}{760(1+0{,}00367t)},$$

въ которой V есть объемъ пара, H — давленіе барометра, h — высота ртути въ пробиркѣ, и 0,0012932 — вѣсъ одного кубическаго сантиметра воздуха при 0° и давленіи 760^{mm}.

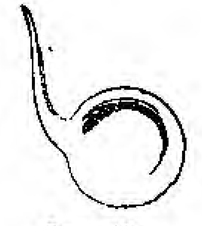
Частное отъ дѣленія P на P′ есть искомая плотность пара.

Способъ Гэ-Люссака можетъ быть примѣненъ съ пользою, если испытуемое вещество имѣетъ точку кипѣнія столь низкую, что опредѣленіе плотности пара возможно произвести при точкѣ кипѣнія воды, или при температурѣ болѣе низкой. При температурахъ болѣе высокихъ, методъ этотъ становится неточнымъ и непріятнымъ для исполненія. Неточность проистекаетъ отъ невозможности равномѣрнаго нагрѣванія ванны, и потому, что при высокихъ температурахъ, увеличенная упругость паровъ ртути можетъ служить важнымъ поводомъ къ чувствительной ошибкѣ. Непріятно работать по методѣ Гэ-Люссака при высокихъ температурахъ, потому что выдѣляющіеся въ большомъ количествѣ пары ртути вредно вліяютъ на организмъ наблюдателя.

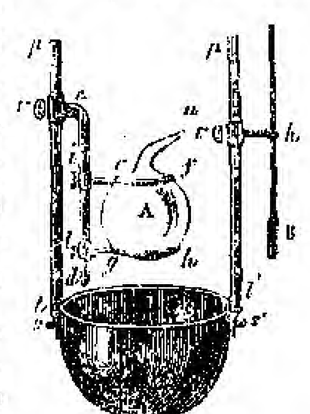
Если нужно опредѣлить плотность пара при температурѣ выше 100°, то слѣдуетъ замѣнить воду прозрачнымъ масломъ, или расплавленнымъ параффиномъ. Но и въ этомъ случаѣ упругость паровъ ртути не перестаетъ быть важнымъ источникомъ заблужденій. Нѣтъ сомнѣнія, что при такихъ обстоятельствахъ лучше прибѣгнуть къ способу г. Дюма.

Способъ г. Дюма. — Работая по этому способу, измѣряютъ не объемъ пара, образующагося изъ опредѣленнаго вѣса жидкости, но опредѣляютъ вѣсъ пара, заключающагося въ сосудѣ опредѣленной емкости. Берутъ стеклянный баллонъ, промываютъ его, просушиваютъ тщательно и вытягиваютъ шейку его, придавая ему форму, изобра-

женную въ фигурѣ 11. Потомъ взвѣшиваютъ баллонъ и записываютъ вѣсъ его; кромѣ того, записываютъ высоту барометрическаго давленія и температуру вѣсовъ, въ моментъ взвѣшиванія. Пусть P есть вѣсъ баллона, H высота атмосфернаго давленія и t температура.


Фиг. 11.

Послѣ этого вводятъ въ баллонъ отъ 15 до 20 граммовъ изслѣдуемаго вещества, нагрѣвъ его предварительно и опрокинувъ послѣ охлажденія открытымъ концемъ въ жидкость; потомъ погружаютъ баллонъ въ масляную баню и держатъ его въ ней при помощи прибора, представленнаго въ рисункѣ (*фиг.* 12). Послѣ нагрѣванія масляной бани до надлежащей температуры, жидкость превращается въ парообразное состояніе и выходитъ изъ вытянутой части баллона, предварительно вытѣснивъ изъ него атмосферный воздухъ. Если пара больше не выдѣляется, т. е., когда вся жидкость успѣла превратиться въ парообразное состояніе, и если температура масляной бани достигла той точки, при которой должно сдѣлать опредѣленіе плотности, то продолжаютъ работу, поддерживая постоянную температуру. Потомъ запаиваютъ горло баллона съ помощью паяльной трубки и записываютъ показаніе барометра и температуру бани; пусть H есть давленіе атмосферы и T температура бани.


Фиг. 12.

Потомъ вынимаютъ баллонъ изъ масла, обтираютъ его, обмываютъ эѳиромъ и взвѣшиваютъ. Пусть вѣсъ его $= P'$.

Наконецъ, опрокидываютъ баллонъ вытянутымъ концемъ въ ртуть и отламываютъ кончикъ. Тогда ртуть быстро вливается въ безвоздушное пространство и совершенно наполняетъ баллонъ. Потомъ выливаютъ ртуть изъ баллона въ пробирку съ дѣленіемъ и измѣряютъ объемъ ртути; изобразимъ этотъ объемъ буквою V.

Въ случаѣ, если баллонъ содержалъ еще нѣкоторое количество воздуха, то работа усложняется, потому что необходимо собрать этотъ воздухъ въ измѣрительный сосудъ и опредѣлить объемъ его. Съ помощью данныхъ, выведенныхъ изъ этихъ опытовъ, можно съ точностью вычислить искомую плотность пара.

Вѣсъ P баллона, наполненнаго воздухомъ, равенъ вѣсу стекла π + вѣсу p воздуха, заключающагося въ баллонѣ, безъ вѣса вытѣсненнаго воздуха, который, по необходимости, равенъ p, такъ какъ наружный и внутренній объемы баллона представляютъ величины весьма близкія

допустивъ весьма незначительную толщину стекла. Мы, слѣдовательно, нашли, что:

$$P = \pi + p - p.$$

Вѣсъ баллона P′, послѣ вторичнаго взвѣшиванія, равенъ вѣсу стекла π + вѣсъ p' пара, заключающагося въ баллонѣ, безъ вѣса вытѣсненнаго воздуха. Такъ какъ, однако, давленіе и температура атмосферы почти не измѣняются въ продолженіе одного опыта, то вѣсъ вытѣсненнаго воздуха можно изобразить величиною p. Основываясь на этихъ данныхъ, составимъ уравненіе:

$$P' = \pi + p' - p.$$

Вычитая первое уравненіе изъ втораго:

$$P' - P = \pi + p' - p - \pi - p + p$$

и сдѣлавъ сокращенія:

$$P' - P = p' - p;$$

откуда, приложивъ къ обѣимъ частямъ уравненія величину p, получимъ:

$$P' - P + p = p'.$$

Изъ этого уравненія видно, что слѣдуетъ лишь прибавить къ разности отъ втораго и перваго взвѣшиванія вѣсъ вытѣсненнаго воздуха, чтобы узнать вѣсъ пара. Нужно, слѣдовательно, вычислить вѣсъ вытѣсненнаго воздуха, или вѣсъ воздуха, заключающагося въ баллонѣ, изъ результата перваго взвѣшиванія.

Если извѣстны объемъ V баллона при t^0, давленіе H, при которомъ взвѣшиваніе производилось, и коэффиціентъ расширенія воздуха, то узнаемъ вѣсъ p воздуха, заключавшагося въ баллонѣ, изъ формулы:

$$p = \frac{VH}{760(1 + 0{,}00367t)} \times 0{,}0012932,$$

Опредѣливъ, такимъ образомъ, вѣсъ пара, слѣдуетъ приступить къ опредѣленію вѣса объема воздуха равнаго объему, занимаемому паромъ въ моментъ запаиванія баллона.

Если коэффиціентъ расширенія стекла изобразимъ буквою K, то объемъ баллона при T^0 равенъ $V(1 + KT)$, если не обратить вниманія на разность, существующую между температурами 0 и T^0. Объемъ пара, слѣдовательно, также равенъ $V(1 + KT)$.

Объемъ пара, приведенный къ нормальному давленію и нормальной температурѣ, равенъ:

$$V(1 + KT)\frac{H'}{760(1 + 0{,}00367T)}$$

и вѣсъ равнаго объема воздуха при той же температурѣ и томъ же давленіи:

$$V(1 + KT)\frac{H'}{760(1 + 0{,}00367T)} \cdot 0{,}0012932$$

Плотность паровъ изслѣдуемаго вещества найдется, слѣдовательно, изъ формулы:

$$\frac{P' - P + \frac{VH.0,0012932}{760(1 + 0,00367t)}}{V(1 + KT)\frac{H'0,0012932}{760(1 + 0,00367T)}}$$

Мы, до сихъ поръ, допускали, что воздухъ былъ вполнѣ вытѣсненъ изъ прибора; но если этого не удалось, то наблюдатель поставленъ въ такое положеніе, какъ будто онъ употреблялъ баллонъ, уменьшенный всѣмъ объемомъ оставшагося воздуха. Выразимъ этотъ объемъ буквою v, и чрезъ m соотвѣтствующій ему вѣсъ. Мы найдемъ, что

$$m = 0,0012932 . v \frac{H''}{760(1 + 0,00367t'')},$$

обозначая знаками H'' и t'' давленіе и температуру того момента, въ которомъ производилось измѣреніе объема v.

Вѣсъ пара, заключающагося въ баллонѣ въ моментъ запаиванія его, равенъ

$$P' - P + p - m.$$

Съ другой стороны, воздухъ, заключавшійся въ баллонѣ въ моментъ запаиванія его, подъ давленіемъ H' и при температурѣ T', имѣлъ объемъ, выражающійся уравненіемъ:

$$v' = v \frac{H''(1 + 0,00367t'')}{H'(1 + 0,00367T)}$$

Объемъ пара нужно, слѣдовательно, уменьшить на величину v'

$$[B(1 + KT) - v'] \frac{H'}{760(1 + 0,00367T)},$$

но вѣсъ равнаго объема воздуха, при тѣхъ же условіяхъ температуры и давленія, равенъ

$$[B(1 + KT) - v'] \frac{H'}{760(1 + 0,00367T)} . 0,0012932,$$

откуда выводимъ для искомой плотности пара формулу:

$$\frac{P' - P + p - m}{0,0012932 [V(1 + KT) - v'] \frac{H'}{760(1 + 0,00367T)}}$$

Температура T, найденная съ помощью ртутнаго термометра, должна быть приведена къ температурѣ термометра воздушнаго. Если не сдѣлать этого, опредѣленія, произведенныя при температурахъ высокихъ, будутъ весьма ошибочны.

Поэтому прилагаемъ здѣсь табличку, составленную г. Реньо, показывающую температуры ртутнаго термометра то сравнительно съ соотвѣтствующими показаніями термометра воздушнаго.

Температуры ртутнаго термометра.	Температуры воздушнаго термометра, соотвѣтствующія показаніямъ термометра ртутнаго, оболочка котораго состоитъ изъ	
	хрусталя.	обыкновеннаго стекла.
100	100,00	100,00
110	109,95	110,02
120	119,88	120,05
130	129,80	130,09
140	139,73	140,15
150	149,60	150,20
160	159,49	160,26
170	169,36	170,32
180	179,21	180,37
190	189,01	190,37
200	198,78	200,30
210	208,51	210,25
220	218,23	220,20
230	227,91	230,15
240	237,55	240,10
250	247,13	249,95
260	256,76	259,80
270	266,27	269,63
280	275,77	279,49

Способъ гг. Девиля и Трооста. — Этотъ способъ, котораго мы не опишемъ въ подробности, рекомендуя читателю просмотрѣть оригинальный трактатъ *), есть видоизмѣненный способъ г. Дюма. Девиль употребляетъ баллонъ фарфоровый, вмѣсто стекляннаго, и запаиваетъ горло его, подъ конецъ операціи, въ пламени гремучаго газа.

Для достиженія постоянныхъ температуръ, г. Девиль погружаетъ баллонъ въ пары такого тѣла, постоянная точка кипѣнія котораго опредѣлена съ точностью. Для этой цѣли г. Девиль избралъ пары ртути, кипящей при 350°, сѣры, которая кипитъ при 440°, кадмія, точка кипѣнія котораго = 860°, и цинка, начинающаго закипать при 1040°. Производя опредѣленіе плотности пара въ сосудѣ, погруженномъ въ пары вышеприведенныхъ веществъ, нѣтъ надобности каждый разъ опредѣлять температуру, что было бы весьма трудно.

Работая въ парахъ ртути и сѣры, можно пользоваться стеклянными баллонами, но для работъ въ парахъ кадмія или цинка неизбѣжно употреблять баллоны фарфоровые, потому что стекло, при 860°, превращается въ массу весьма мягкую.

---

*) Compt. rend. XLV, 821.

Органическіе ряды.

Долгое время распредѣляли органическія соединенія, основываясь на ихъ свойствахъ, на кислоты, основанія, жирныя тѣла и т. д. Впослѣдствіи открыты были аналогіи въ существенныхъ свойствахъ даже между такими тѣлами, которыя совершенно непохожи другъ на друга по наружнымъ признакамъ, что привело химиковъ къ классификаціи по рядамъ. Открытія, сдѣланныя въ послѣднія десять лѣтъ, показали наконецъ возможность систематическаго приложенія этой классификаціи и указали на возможность теоретическаго развитія ея изъ извѣстнаго факта — четырехатомности углерода.

Углеродъ есть элементъ четырехатомный, т. е. для полнаго насыщенія его требуются четыре атома водорода. Углеводородъ CH^4 содержитъ, слѣдовательно, наибольшее изъ возможныхъ количествъ водорода; онъ неспособенъ вступать въ простое химическое соединеніе съ элементами одноатомными и подвергается лишь реакціямъ замѣщенія. Всѣ углеводороды, отличающіеся подобными свойствами, называются насыщенными *).

Но газъ CH^4 не есть единственно возможный насыщенный углеродистый водородъ. И дѣйствительно, 2,3,4... *n* атомовъ углерода могутъ частью насыщать другъ друга, образуя группы C^2, C^3, C^4... C^n, требующія для полнаго насыщенія меньшее количество атомовъ водорода, чѣмъ было бы необходимо для насыщенія этой же группы атомовъ, предположивъ существованіе ихъ въ отдѣльномъ видѣ. Для того, чтобы соединиться химически, два атома взаимно вымѣниваютъ по крайней мѣрѣ двѣ единицы сродства, изъ чего слѣдуетъ, что группа C^2 требуетъ для достиженія предѣла насыщенія не болѣе 6 атомовъ H. Для группы C^3, число взаимно насыщающихся единицъ сродства равно 4; группа C^3 представляетъ, слѣдовательно, характеръ соединенія восьми-атомнаго. Вообще *n* атомовъ углерода теряютъ, при химическомъ ихъ между собою соединеніи, въ меньшей мѣрѣ, такое количество единицъ сродства, которое равно удвоенному числу атомовъ

*) Многоатомные радикалы могутъ, впрочемъ, соединяться съ насыщенными углеродистыми водородами, вступая съ ними въ реакцію, которая въ сущности ничѣмъ не отличается отъ реакціи замѣщенія. Одинъ двухатомный атомъ вступаетъ, напр., въ реакцію вмѣсто одного атома водорода, присоединяясь къ частицѣ однимъ только центромъ притяженія, между тѣмъ какъ другой центръ притяженія, будучи свободнымъ, соединяется съ выдѣлившимся водородомъ. Этотъ видъ реакціи поясняется приложеннымъ здѣсь чертежемъ, въ которомъ C представляетъ собою атомъ углерода (четырехатомнаго). O—атомъ кислорода (двухатомнаго) и H атомъ водорода (одноатомнаго).

```
 H—  —O
C|—  —}H
 |—  —
```

безъ двухъ, какъ видно изъ слѣдующихъ знаковъ, представляющихъ собою группы C^2, C^3, C^4, C^5, теряющія при соединеніи 2, 4, 6, 8 единицъ сродства:

C^2 C^3 C^4 C^5

Еслибъ атомы углерода, во время химическаго взаимподѣйствія, не теряли бы нѣкоторой части ихъ насыщаемости, то для полнаго ихъ насыщенія потребно было бы количество водорода, равное количеству атомовъ углерода, помноженному на 4, т. е. числу $4n$. Такъ какъ насыщаемость ихъ, однако, уменьшается на величину, равную $2n-2$, то количество водорода, необходимое для насыщенія, найдется изъ выраженія $4n-(2n-2)=4n-2n+2=2n+2$.

Къ углеводородамъ насыщеннымъ и содержащимъ, слѣдовательно, наибольшее количество водорода, должно, поэтому, отнести тѣла слѣдующаго состава: CH^4, C^2H^6, C^3H^8, C^4H^{10}, C^5H^{12}, C^6H^{14}, C^7H^{16}, C^8H^{18}, C^9H^{20}, $C^{10}H^{22}$... и т. д. Формулы этихъ углеводородовъ отличаются другъ отъ друга на постоянную величину CH^2.

$$CH^4+CH^2=C^2H^6;\ C^2H^6+CH^2=C^3H^8.$$

Сверхъ того, всѣ эти углеводороды отличаются одинаковымъ химическимъ отправленіемъ. Подъ вліяніемъ тѣхъ же реагентовъ, они подвергаются одинаковымъ метаморфозамъ; физическія же ихъ свойства измѣняются въ такой же мѣрѣ, въ которой измѣняется химическій составъ.

Чтобы привести примѣръ, скажемъ, что точки кипѣнія жидкихъ углеводородовъ этого ряда увеличиваются на 20° съ увеличиваніемъ состава частицы на CH^2. Углеводородъ C^6H^{12} кипитъ при температурѣ, которая 20° выше точки кипѣнія углеводорода C^4H^{10} и 20° ниже точки кипѣнія углеводорода C^6H^{14}.

Эти тѣла, имѣя одинаковыя химическія отправленія, могутъ быть расположены въ одинъ рядъ, члены котораго, по составу, отличаются другъ отъ друга на величину CH^2. Такія тѣла называются гомологами; ряды же, изъ нихъ составленные — гомологическими.

Изъ четырехатомности углерода мы можемъ, слѣдовательно, прежде всего, вывести существованіе гомологическаго ряда насыщенныхъ углеводородовъ, составъ которыхъ соотвѣтствуетъ общей формулѣ C^nH^{2n+2}.

Далѣе, мы знаемъ, что каждое насыщенное соединеніе можетъ послѣдовательно терять 1, 2, 3, *n* частицъ содержащихся въ немъ элементовъ, превращаясь въ соединеніе ненасыщенное.

Каждый изъ углеводородовъ предъидующаго ряда можетъ, слѣдовательно, терять два атома водорода и превратиться въ другой углеводородъ, менѣе насыщенный.

Изъ	CH^4	образуется	CH^2
„	C^2H^6	„	C^2H^4
„	C^3H^8	„	C^3H^6
„	C^4H^{10}	„	C^4H^8
„	C^5H^{12}	„	C^5H^{10}
„	C^6H^{14}	„	C^6H^{12}
„	C^7H^{16}	„	C^7H^{14}
„	C^8H^{18}	„	C^8H^{16}
„	C^9H^{20}	„	C^9H^{18}
„	$C^{10}H^{22}$	„	$C^{10}H^{20}$.

Углеводороды: $CH^2, C^2H^4, C^3H^6, C^4H^8, C^5H^{10}, C^6H^{12}, C^7H^{14}, C^8H^{16}, C^9H^{18}, C^{10}H^{20}$.... и т. д., находятся другъ къ другу, относительно состава, въ такомъ же отношеніи, какъ и углеводороды, отъ которыхъ они произошли. Они, слѣдовательно, также принадлежатъ къ тѣламъ гомологическимъ и образуютъ новый гомологическій рядъ, члены котораго соотвѣтствуютъ общей формулѣ C^nH^{2n}.

Углеродистый водородъ CH^2, при дальнѣйшемъ выдѣленіи изъ него водорода, превратился бы въ углеродъ; остальные же углеводороды могутъ, теряя H^2, превратиться въ соединенія:

$$C^2H^2, C^3H^4, C^4H^6, C^5H^8, C^6H^{10}, C^7H^{12}, C^8H^{14}, C^9H^{16}, C^{10}H^{18}.....,$$

составляющія собою третій гомологическій рядъ, составъ членовъ котораго изображается общею формулою C^nH^{2n-2}

Отнимая водородъ отъ углеродистыхъ водородовъ третьяго ряда, мы получимъ четвертый рядъ, потомъ пятый, шестой и т. д.

Совокупность всѣхъ этихъ рядовъ образуютъ, въ свою очередь, обширный рядъ новаго порядка, каждый членъ котораго представляетъ собою полный гомологическій рядъ. Существенный признакъ новаго ряда, называемаго изологическимъ, заключается въ томъ, что каждый изъ составляющихъ его гомологическихъ рядовъ можетъ быть изображенъ общею формулою, отличающеюся отъ общей формулы предшествующаго ряда — H^2, и отъ формулы ряда послѣдующаго + H^2. Общія формулы этихъ рядовъ суть слѣдующія:

C^nH^{2n+2}, C^nH^{2n}, C^nH^{2n-2}, C^nH^{2n-4}, C^nH^{2n-6}, C^nH^{2n-8}, C^nH^{2n-10}, C^nH^{2n-12} и т. д.

Каждый изъ членовъ гомологическаго ряда находится въ такомъ же отношеніи къ соотвѣтствующему члену другихъ гомологическихъ рядовъ, въ какомъ находятся между собою общія формулы этихъ рядовъ, т. е. они отличаются другъ отъ друга $+H^2$ или $-H^2$. Тѣла, находящіяся между собою въ такомъ отношеніи, называются изологическими.

Группируя углеводороды въ гомологическіе ряды, мы допускали, что каждая изъ вышеприведенныхъ формулъ относится къ одному только углеродистому водороду. Извѣстны, однако, нѣкоторые факты, указывающіе на несправедливость нашего предположенія. Хотя число этихъ фактовъ и не велико, но имъ придаютъ большое значеніе, потому что они вполнѣ согласны съ теоріею.

Изъ предъидущаго мы видѣли, что каждому углеродистому водороду насыщенному, составленному по формулѣ C^nH^{2n+2}, соотвѣтствуетъ множество другихъ углеродистыхъ водородовъ ненасыщенныхъ, принимающихъ на себя отправленія радикаловъ двухъ, трехъ, четырехъ, пяти-атомныхъ.

Остановимся на нѣкоторое время на насыщенномъ рядѣ C^nH^{2n+2} и на ближайшемъ къ нему рядѣ C^nH^{2n}; и, чтобы полнѣе выяснить нашу мысль, выберемъ изъ каждаго изъ этихъ рядовъ по одному углеродистому водороду, съ одинаковымъ содержаніемъ углерода.

Возьмемъ, напр., углеводороды C^3H^8 и C^3H^6.

Очевидно, что C^3H^6 можетъ имѣть строеніе, похожее на C^3H^8, съ тою только разницею, что два изъ атомовъ водорода, заключающіеся въ соединеніи C^3H^8, въ немъ не встрѣчаются, и что два центра притяженія остаются, слѣдовательно, свободными. Эти отношенія изображены въ слѣдующихъ фигурахъ:

H { ☰ ☰] C   C [☰ β α — H
C [☰ ☰ } H = C^3H^6 H { ☰ ☰] C = C^3H^6
H { ☰ ☰] C   C [☰ ☰ } H

Буквы C означаютъ атомы углерода, буквы H — атомы водорода, а греческія буквы α и β два свободные центра притяженія въ углеродистомъ водородѣ C^3H^6. Но въ одинаковой мѣрѣ возможно, что три атома углерода, входящіе въ составъ соединенія C^3H^6 взаимно насыщаютъ болѣе четырехъ единицъ сродства, представляющихъ собою наименьшее количество единицъ, взаимно насыщающихся.

РЯДЫ УГЛЕРОДИСТЫХЪ ВОДОРОДОВЪ НАСЫЩЕН

(Приложеніе къ страницѣ 37).

[illegible]	$C^{n}H^{2n+2}\,^{0}$	$C^{n}H^{2n}{}''$	$C^{n}H^{2n}\,^{0}$	$C^{n}H^{2n-2}\,^{IV}$	$C^{n}H^{2n-2}{}''$	$C^{n}H^{2n-2}\,^{0}$	$C^{n}H^{2n-4}\,^{VI}$	$C^{n}H^{2n-4}\,^{IV}$	$C^{n}H^{2n-4}{}''$	$C^{n}H^{2n-4}\,^{0}$	$C^{n}H^{2n-6}\,^{VIII}$	$C^{n}H^{2n-6}\,^{VI}$	$C^{n}H^{2n-6}\,^{IV}$	$C^{n}H^{2n-6}{}''$	$C^{n}H^{2n-6}\,^{0}$	$C^{n}H^{2n-8}\,^{X}$	$C^{n}H^{2n-8}\,^{VIII}$	$C^{n}H^{2n-8}\,^{VI}$	$C^{n}H^{2n-8}\,^{IV}$	$C^{n}H^{2n-8}$
[illegible]	$CH^{4}\,^{0}$	$CH^{2}{}''$	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
[illegible]	$C^{2}H^{6}\,^{0}$	$C^{2}H^{4}{}''$	$C^{2}H^{4}\,^{0}$	$C^{2}H^{2}\,^{IV}$	$C^{2}H^{2}{}''$	$C^{2}H^{2}\,^{0}$	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
[illegible]	$C^{3}H^{8}\,^{0}$	$C^{3}H^{6}{}''$	$C^{3}H^{6}\,^{0}$	$C^{3}H^{4}\,^{IV}$	$C^{3}H^{4}{}''$	$C^{3}H^{4}\,^{0}$	$C^{3}H^{2}\,^{VI}$	$C^{3}H^{2}\,^{IV}$	$C^{3}H^{2}{}''$	$C^{3}H^{2}\,^{0}$	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
[illegible]	$C^{4}H^{10}\,^{0}$	$C^{4}H^{8}{}''$	$C^{4}H^{8}\,^{0}$	$C^{4}H^{6}\,^{IV}$	$C^{4}H^{6}{}''$	$C^{4}H^{6}\,^{0}$	$C^{4}H^{4}\,^{VI}$	$C^{4}H^{4}\,^{IV}$	$C^{4}H^{4}{}''$	$C^{4}H^{4}\,^{0}$	$C^{4}H^{2}\,^{VIII}$	$C^{4}H^{2}\,^{VI}$	$C^{4}H^{2}\,^{IV}$	$C^{4}H^{2}{}''$	$C^{4}H^{2}\,^{0}$					
[illegible]	$C^{5}H^{12}\,^{0}$	$C^{5}H^{10}{}''$	$C^{5}H^{10}\,^{0}$	$C^{5}H^{8}\,^{IV}$	$C^{5}H^{8}{}''$	$C^{5}H^{8}\,^{0}$	$C^{5}H^{6}\,^{VI}$	$C^{5}H^{6}\,^{IV}$	$C^{5}H^{6}{}''$	$C^{5}H^{6}\,^{0}$	$C^{5}H^{4}\,^{VIII}$	$C^{5}H^{4}\,^{VI}$	$C^{5}H^{4}\,^{IV}$	$C^{5}H^{4}{}''$	$C^{5}H^{4}\,^{0}$	$C^{5}H^{2}\,^{X}$	$C^{5}H^{2}\,^{VIII}$	$C^{5}H^{2}\,^{VI}$	$C^{5}H^{2}\,^{IV}$	$C^{5}H^{2}{}''$
[illegible]	$C^{6}H^{14}\,^{0}$	$C^{6}H^{12}{}''$	$C^{6}H^{12}\,^{0}$	$C^{6}H^{10}\,^{IV}$	$C^{6}H^{10}{}''$	$C^{6}H^{10}\,^{0}$	$C^{6}H^{8}\,^{VI}$	$C^{6}H^{8}\,^{IV}$	$C^{6}H^{8}{}''$	$C^{6}H^{8}\,^{0}$	$C^{6}H^{6}\,^{VIII}$	$C^{6}H^{6}\,^{VI}$	$C^{6}H^{6}\,^{IV}$	$C^{6}H^{6}{}''$	$C^{6}H^{6}\,^{0}$	$C^{6}H^{4}\,^{X}$	$C^{6}H^{4}\,^{VIII}$	$C^{6}H^{4}\,^{VI}$	$C^{6}H^{4}\,^{IV}$	$C^{6}H^{4}{}''$
[illegible]	$C^{7}H^{16}\,^{0}$	$C^{7}H^{14}{}''$	$C^{7}H^{14}\,^{0}$	$C^{7}H^{12}\,^{IV}$	$C^{7}H^{12}{}''$	$C^{7}H^{12}\,^{0}$	$C^{7}H^{10}\,^{VI}$	$C^{7}H^{10}\,^{IV}$	$C^{7}H^{10}{}''$	$C^{7}H^{10}\,^{0}$	$C^{7}H^{8}\,^{VIII}$	$C^{7}H^{8}\,^{VI}$	$C^{7}H^{8}\,^{IV}$	$C^{7}H^{8}{}''$	$C^{7}H^{8}\,^{0}$	$C^{7}H^{6}\,^{X}$	$C^{7}H^{6}\,^{VIII}$	$C^{7}H^{6}\,^{VI}$	$C^{7}H^{6}\,^{IV}$	$C^{7}H^{6}{}''$
[illegible]	$C^{8}H^{18}\,^{0}$	$C^{8}H^{16}{}''$	$C^{8}H^{16}\,^{0}$	$C^{8}H^{14}\,^{IV}$	$C^{8}H^{14}{}''$	$C^{8}H^{14}\,^{0}$	$C^{8}H^{12}\,^{VI}$	$C^{8}H^{12}\,^{IV}$	$C^{8}H^{12}{}''$	$C^{8}H^{12}\,^{0}$	$C^{8}H^{10}\,^{VIII}$	$C^{8}H^{10}\,^{VI}$	$C^{8}H^{10}\,^{IV}$	$C^{8}H^{10}{}''$	$C^{8}H^{10}\,^{0}$	$C^{8}H^{8}\,^{X}$	$C^{8}H^{8}\,^{VIII}$	$C^{8}H^{8}\,^{VI}$	$C^{8}H^{8}\,^{IV}$	$C^{8}H^{8}{}''$
[illegible]	$C^{9}H^{20}\,^{0}$	$C^{9}H^{18}{}''$	$C^{9}H^{18}\,^{0}$	$C^{9}H^{16}\,^{IV}$	$C^{9}H^{16}{}''$	$C^{9}H^{16}\,^{0}$	$C^{9}H^{14}\,^{VI}$	$C^{9}H^{14}\,^{IV}$	$C^{9}H^{14}{}''$	$C^{9}H^{14}\,^{0}$	$C^{9}H^{12}\,^{VIII}$	$C^{9}H^{12}\,^{VI}$	$C^{9}H^{12}\,^{IV}$	$C^{9}H^{12}{}''$	$C^{9}H^{12}\,^{0}$	$C^{9}H^{10}\,^{X}$	$C^{9}H^{10}\,^{VIII}$	$C^{9}H^{10}\,^{VI}$	$C^{9}H^{10}\,^{IV}$	$C^{9}H^{10}{}''$
[illegible]	$C^{10}H^{22}\,^{0}$	$C^{10}H^{20}{}''$	$C^{10}H^{20}\,^{0}$	$C^{10}H^{18}\,^{IV}$	$C^{10}H^{18}{}''$	$C^{10}H^{18}\,^{0}$	$C^{10}H^{16}\,^{VI}$	$C^{10}H^{16}\,^{IV}$	$C^{10}H^{16}{}''$	$C^{10}H^{16}\,^{0}$	$C^{10}H^{14}\,^{VIII}$	$C^{10}H^{14}\,^{VI}$	$C^{10}H^{14}\,^{IV}$	$C^{10}H^{14}{}''$	$C^{10}H^{14}\,^{0}$	$C^{10}H^{12}\,^{X}$	$C^{10}H^{12}\,^{VIII}$	$C^{10}H^{12}\,^{VI}$	$C^{10}H^{12}\,^{IV}$	$C^{10}H^{12}{}''$
[illegible]	$C^{11}H^{24}\,^{0}$	$C^{11}H^{22}{}''$	$C^{11}H^{22}\,^{0}$	$C^{11}H^{20}\,^{IV}$	$C^{11}H^{20}{}''$	$C^{11}H^{20}\,^{0}$	$C^{11}H^{18}\,^{VI}$	$C^{11}H^{18}\,^{IV}$	$C^{11}H^{18}{}''$	$C^{11}H^{18}\,^{0}$	$C^{11}H^{16}\,^{VIII}$	$C^{11}H^{16}\,^{VI}$	$C^{11}H^{16}\,^{IV}$	$C^{11}H^{16}{}''$	$C^{11}H^{16}\,^{0}$	$C^{11}H^{14}\,^{X}$	$C^{11}H^{14}\,^{VIII}$	$C^{11}H^{14}\,^{VI}$	$C^{11}H^{14}\,^{IV}$	$C^{11}H^{14}{}''$
[illegible]	$C^{12}H^{26}\,^{0}$	$C^{12}H^{24}{}''$	$C^{12}H^{24}\,^{0}$	$C^{12}H^{22}\,^{IV}$	$C^{12}H^{22}{}''$	$C^{12}H^{22}\,^{0}$	$C^{12}H^{20}\,^{VI}$	$C^{12}H^{20}\,^{IV}$	$C^{12}H^{20}{}''$	$C^{12}H^{20}\,^{0}$	$C^{12}H^{18}\,^{VIII}$	$C^{12}H^{18}\,^{VI}$	$C^{12}H^{18}\,^{IV}$	$C^{12}H^{18}{}''$	$C^{12}H^{18}\,^{0}$	$C^{12}H^{16}\,^{X}$	$C^{12}H^{16}\,^{VIII}$	$C^{12}H^{16}\,^{VI}$	$C^{12}H^{16}\,^{IV}$	$C^{12}H^{16}{}''$
	$C^{13}H^{28}\,^{0}$	$C^{13}H^{26}{}''$	$C^{13}H^{26}\,^{0}$	$C^{13}H^{24}\,^{IV}$	$C^{13}H^{24}{}''$	$C^{13}H^{24}\,^{0}$	$C^{13}H^{22}\,^{VI}$	$C^{13}H^{22}\,^{IV}$	$C^{13}H^{22}{}''$	$C^{13}H^{22}\,^{0}$	$C^{13}H^{20}\,^{VIII}$	$C^{13}H^{20}\,^{VI}$	$C^{13}H^{20}\,^{IV}$	$C^{13}H^{20}{}''$	$C^{13}H^{20}\,^{0}$	$C^{13}H^{18}\,^{X}$	$C^{13}H^{18}\,^{VIII}$	$C^{13}H^{18}\,^{VI}$	$C^{13}H^{18}\,^{IV}$	$C^{13}H^{18}{}''$
	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮

НАСЫЩЕННЫХЪ И НЕНАСЫЩЕННЫХЪ.

е къ страницѣ 37).

$\overset{\mathrm{IV}}{C^nH^{2n-8}}$	$C^nH^{2n-8''}$	$\overset{0}{C^nH^{2n-8}}$	$\overset{\mathrm{XII}}{C^nH^{2n-10}}$	$\overset{\mathrm{X}}{C^nH^{2n-10}}$	$\overset{\mathrm{VIII}}{C^nH^{2n-10}}$	$\overset{\mathrm{VI}}{C^nH^{2n-10}}$	$\overset{\mathrm{IV}}{C^nH^{2n-10}}$	$C^nH^{2n-10''}$	$\overset{0}{C^nH^{2n-10}}$	$\overset{\mathrm{XIV}}{C^nH^{2n-12}}$	$\overset{\mathrm{XII}}{C^nH^{2n-12}}$	$\overset{\mathrm{X}}{C^nH^{2n-12}}$	$\overset{\mathrm{VIII}}{C^nH^{2n-12}}$	$\overset{\mathrm{VI}}{C^nH^{2n-12}}$	$\overset{\mathrm{IV}}{C^nH^{2n-12}}$	$C^nH^{2n-12''}$	$\overset{0}{C^nH^{2n-12}}$
…	…	…	…	…	…	…	…	…	…	…	…	…	…	…	…	…	…
…	…	…	…	…	…	…	…	…	…	…	…	…	…	…	…	…	…
…	…	…	…	…	…	…	…	…	…	…	…	…	…	…	…	…	…
…	…	…	…	…	…	…	…	…	…	…	…	…	…	…	…	…	…
$C^5\overset{\mathrm{IV}}{H^2}$	$C^5H^{2''}$	$C^5\overset{0}{H^2}$	…	…	…	…	…	…	…	…	…	…	…	…	…	…	…
$C^6\overset{\mathrm{IV}}{H^4}$	$C^6H^{4''}$	$C^6\overset{0}{H^4}$	$C^6\overset{\mathrm{XII}}{H^2}$	$C^6\overset{\mathrm{X}}{H^2}$	$C^6\overset{\mathrm{VIII}}{H^2}$	$C^6\overset{\mathrm{VI}}{H^2}$	$C^6\overset{\mathrm{IV}}{H^2}$	$C^6H^{2''}$	$C^6\overset{0}{H^2}$	…	…	…	…	…	…	…	…
$C^7\overset{\mathrm{IV}}{H^6}$	$C^7H^{6''}$	$C^7\overset{0}{H^6}$	$C^7\overset{\mathrm{XII}}{H^4}$	$C^7\overset{\mathrm{X}}{H^4}$	$C^7\overset{\mathrm{VIII}}{H^4}$	$C^7\overset{\mathrm{VI}}{H^4}$	$C^7\overset{\mathrm{IV}}{H^4}$	$C^7H^{4''}$	$C^7\overset{0}{H^4}$	$C^7\overset{\mathrm{XIV}}{H^2}$	$C^7\overset{\mathrm{XII}}{H^2}$	$C^7\overset{\mathrm{X}}{H^2}$	$C^7\overset{\mathrm{VIII}}{H^2}$	$C^7\overset{\mathrm{VI}}{H^2}$	$C^7\overset{\mathrm{IV}}{H^2}$	$C^7H^{2''}$	$C^7\overset{0}{H^2}$
$C^8\overset{\mathrm{IV}}{H^8}$	$C^8H^{8''}$	$C^8\overset{0}{H^8}$	$C^8\overset{\mathrm{XII}}{H^6}$	$C^8\overset{\mathrm{X}}{H^6}$	$C^8\overset{\mathrm{VIII}}{H^6}$	$C^8\overset{\mathrm{VI}}{H^6}$	$C^8\overset{\mathrm{IV}}{H^6}$	$C^8H^{6''}$	$C^8\overset{0}{H^6}$	$C^8\overset{\mathrm{XIV}}{H^4}$	$C^8\overset{\mathrm{XII}}{H^4}$	$C^8\overset{\mathrm{X}}{H^4}$	$C^8\overset{\mathrm{VIII}}{H^4}$	$C^8\overset{\mathrm{VI}}{H^4}$	$C^8\overset{\mathrm{IV}}{H^4}$	$C^8H^{4''}$	$C^8\overset{0}{H^4}$
$C^9\overset{\mathrm{IV}}{H^{10}}$	$C^9H^{10''}$	$C^9\overset{0}{H^{10}}$	$C^9\overset{\mathrm{XII}}{H^8}$	$C^9\overset{\mathrm{X}}{H^8}$	$C^9\overset{\mathrm{VIII}}{H^8}$	$C^9\overset{\mathrm{VI}}{H^8}$	$C^9\overset{\mathrm{IV}}{H^8}$	$C^9H^{8''}$	$C^9\overset{0}{H^8}$	$C^9\overset{\mathrm{XIV}}{H^6}$	$C^9\overset{\mathrm{XII}}{H^6}$	$C^9\overset{\mathrm{X}}{H^6}$	$C^9\overset{\mathrm{VIII}}{H^6}$	$C^9\overset{\mathrm{VI}}{H^6}$	$C^9\overset{\mathrm{IV}}{H^6}$	$C^9H^{6''}$	$C^9\overset{0}{H^6}$
$C^{10}\overset{\mathrm{IV}}{H^{12}}$	$C^{10}H^{12''}$	$C^{10}\overset{0}{H^{12}}$	$C^{10}\overset{\mathrm{XII}}{H^{10}}$	$C^{10}\overset{\mathrm{X}}{H^{10}}$	$C^{10}\overset{\mathrm{VIII}}{H^{10}}$	$C^{10}\overset{\mathrm{VI}}{H^{10}}$	$C^{10}\overset{\mathrm{IV}}{H^{10}}$	$C^{10}H^{10''}$	$C^{10}\overset{0}{H^{10}}$	$C^{10}\overset{\mathrm{XIV}}{H^8}$	$C^{10}\overset{\mathrm{XII}}{H^8}$	$C^{10}\overset{\mathrm{X}}{H^8}$	$C^{10}\overset{\mathrm{VIII}}{H^8}$	$C^{10}\overset{\mathrm{VI}}{H^8}$	$C^{10}\overset{\mathrm{IV}}{H^8}$	$C^{10}H^{8''}$	$C^{10}\overset{0}{H^8}$
$C^{11}\overset{\mathrm{IV}}{H^{14}}$	$C^{11}H^{14''}$	$C^{11}\overset{0}{H^{14}}$	$C^{11}\overset{\mathrm{XII}}{H^{12}}$	$C^{11}\overset{\mathrm{X}}{H^{12}}$	$C^{11}\overset{\mathrm{VIII}}{H^{12}}$	$C^{11}\overset{\mathrm{VI}}{H^{12}}$	$C^{11}\overset{\mathrm{IV}}{H^{12}}$	$C^{11}H^{12''}$	$C^{11}\overset{0}{H^{12}}$	$C^{11}\overset{\mathrm{XIV}}{H^{10}}$	$C^{11}\overset{\mathrm{XII}}{H^{10}}$	$C^{11}\overset{\mathrm{X}}{H^{10}}$	$C^{11}\overset{\mathrm{VIII}}{H^{10}}$	$C^{11}\overset{\mathrm{VI}}{H^{10}}$	$C^{11}\overset{\mathrm{IV}}{H^{10}}$	$C^{11}H^{10''}$	$C^{11}\overset{0}{H^{10}}$
$C^{12}\overset{\mathrm{IV}}{H^{16}}$	$C^{12}H^{16''}$	$C^{12}\overset{0}{H^{16}}$	$C^{12}\overset{\mathrm{XII}}{H^{14}}$	$C^{12}\overset{\mathrm{X}}{H^{14}}$	$C^{12}\overset{\mathrm{VIII}}{H^{14}}$	$C^{12}\overset{\mathrm{VI}}{H^{14}}$	$C^{12}\overset{\mathrm{IV}}{H^{14}}$	$C^{12}H^{14''}$	$C^{12}\overset{0}{H^{14}}$	$C^{12}\overset{\mathrm{XIV}}{H^{12}}$	$C^{12}\overset{\mathrm{XII}}{H^{12}}$	$C^{12}\overset{\mathrm{X}}{H^{12}}$	$C^{12}\overset{\mathrm{VIII}}{H^{12}}$	$C^{12}\overset{\mathrm{VI}}{H^{12}}$	$C^{12}\overset{\mathrm{IV}}{H^{12}}$	$C^{12}H^{12''}$	$C^{12}\overset{0}{H^{12}}$
$C^{13}\overset{\mathrm{IV}}{H^{18}}$	$C^{13}H^{18''}$	$C^{13}\overset{0}{H^{18}}$	$C^{13}\overset{\mathrm{XII}}{H^{16}}$	$C^{13}\overset{\mathrm{X}}{H^{16}}$	$C^{13}\overset{\mathrm{VIII}}{H^{16}}$	$C^{13}\overset{\mathrm{VI}}{H^{16}}$	$C^{13}\overset{\mathrm{IV}}{H^{16}}$	$C^{13}H^{16''}$	$C^{13}\overset{0}{H^{16}}$	$C^{13}\overset{\mathrm{XIV}}{H^{14}}$	$C^{13}\overset{\mathrm{XII}}{H^{14}}$	$C^{13}\overset{\mathrm{X}}{H^{14}}$	$C^{13}\overset{\mathrm{VIII}}{H^{14}}$	$C^{13}\overset{\mathrm{VI}}{H^{14}}$	$C^{13}\overset{\mathrm{IV}}{H^{14}}$	$C^{13}H^{14''}$	$C^{13}\overset{0}{H^{14}}$
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮

Можно, напр., представить себѣ внутреннее строеніе тѣла C^3H^6, соотвѣтствующимъ чертежу

```
H {— —| C
  |— —|
C |— —   H,
  |— —|
H {— —| C
```

въ которомъ нѣтъ болѣе свободныхъ центровъ притяженія.

Теорія указываетъ, слѣдовательно, на существованіе двухъ изомерныхъ углеводородовъ, соотвѣтствующихъ формулѣ C^3H^6; одинъ изъ нихъ насыщенъ, а другой, производный отъ углеродистаго водорода C^3H^8, играетъ роль двухатомнаго радикала.

Разсужденіе, высказанное нами по поводу тѣла C^3H^6, можетъ быть въ одинаковой мѣрѣ приложено ко всѣмъ его гомологамъ; допустивъ одиночность членовъ ряда C^nH^{2n+2}, мы, по необходимости, должны допустить, что каждый изъ членовъ ряда C^nH^{2n} можетъ существовать въ двухъ различныхъ видоизмѣненіяхъ.

Разсуждая такимъ же путемъ, мы найдемъ, что для ряда C^nH^{2n-2} возможно допустить существованіе трехъ изомерныхъ видоизмѣненій того же члена. Одно изъ этихъ соединеній есть производное отъ соотвѣтствующаго члена перваго ряда (путемъ выдѣленія H^2) и играетъ роль четырехатомнаго радикала; второе происходитъ отъ соотвѣтствующаго насыщеннаго члена втораго ряда и принимаетъ на себя отправленія радикала двухатомнаго; третье соединеніе насыщенное.

Для членовъ четвертаго ряда мы найдемъ четыре изомера, для пятаго ряда — пять, вообще для какого бы ни было ряда мы найдемъ число изомеровъ равное числу, выражающему очередь въ порядкѣ рядовъ.

Въ приложенной въ концѣ сочиненія таблицѣ углеродистые водороды размѣщены въ рядахъ. Въ этой таблицѣ атомность изображена запятыми или римскими цифрами, а насыщенность выражена знакомъ ^{0}.

Исходя, слѣдовательно, изъ четырехатомности углерода, можно вывести составъ длиннаго ряда углеродистыхъ водородовъ, существованіе которыхъ допускается теоріею. Всѣ эти углеводороды могутъ быть сгруппированы въ нѣсколько гомологическихъ рядовъ, находящихся въ связи между собою и образующихъ длинный изологическій рядъ.

Разсматривая свойства насыщенныхъ углеродистыхъ водородовъ различныхъ рядовъ, мы придемъ къ заключенію, что съ потерею 1,2,3...*n* атомовъ водорода, эти соединенія могутъ превратиться въ радикалы одно, двухъ, трехъ, *n*-атомные. Тѣ изъ радикаловъ, атомность

которыхъ нечетна, суть ненасыщенные углеродистые водороды, обозначенные въ таблицѣ; радикалы же съ атомностью четною въ ней не помѣщены, потому что они не могутъ существовать въ свободномъ состояніи.

Насыщенному углеродистому водороду C^8H^{18} соотвѣтствуютъ, какъ нужно полагать, радикалы: C^8H^{17} одноатомный, C^8H^{16} двухатомный, C^8H^{15} трехатомный, C^8H^{14} четырехатомный.... и т. д.

Съ другой стороны, опытъ показалъ, что въ каждомъ одноатомномъ радикалѣ можно замѣщать два атома водорода однимъ атомомъ кислорода, что въ радикалѣ двухатомномъ можно замѣщать 2 атома водорода 1 атомомъ кислорода, или 4 атома водорода 2 атомами кислорода, что въ радикалахъ трехатомныхъ можно замѣщать 2, 4 или 6 атомовъ водорода 1, 2 и 3 атомами кислорода, и что, слѣдовательно, можно въ произвольномъ радикалѣ замѣщать H^2 однимъ атомомъ O такое число разъ, которое равно атомности радикала.

Реакціями замѣщенія атомность радикала, впрочемъ, нисколько не измѣняется, но, по мѣрѣ замѣщенія водорода кислородомъ, радикалъ становится все болѣе и болѣе электроотрицательнымъ.

Каждый изъ насыщенныхъ углеродистыхъ водородовъ можетъ, слѣдовательно, быть превращенъ въ длинный рядъ радикаловъ, содержащихъ кислородъ или не содержащихъ его.

Углеродистому водороду C^8H^{18}, напримѣръ, соотвѣтствуютъ слѣдующіе радикалы:

$C^8H^{17\prime}$	$C^8H^{16\prime\prime}$	$C^8H^{16\prime\prime\prime}$	$C^8H^{14\,V}$	C^8H^{13V}	C^8H^{12VI}
$C^8H^{15}O^{\prime}$	$C^8H^{14}O^{\prime\prime}$	$C^8H^{13}O^{\prime\prime\prime}$	$C^8H^{12}O^{IV}$	$C^8H^{11}O^{V}$	$C^8H^{10}O^{VI}$
	$C^8H^{12}O^{2\prime\prime}$	$C^8H^{11}O^{2\prime\prime\prime}$	$C^8H^{10}O^{2IV}$	$C^8H^{9}O^{2V}$	$C^8H^{8}O^{2VI}$
		$C^8H^{9}O^{3\prime\prime\prime}$	$C^8H^{8}O^{3IV}$	$C^8H^{7}O^{3V}$	$C^8H^{6}O^{3VI}$
			$C^8H^{6}O^{4IV}$	$C^8H^{5}O^{4V}$	$C^8H^{4}O^{4VI}$
				$C^8H^{3}O^{5V}$	$C^8H^{2}O^{5VI}$
					$C^8\ H^{6VI}$

Каждый изъ этихъ радикаловъ можетъ замѣщать собою водородъ въ типахъ, и образовать длинный рядъ соединеній, размѣщающихся вокругъ него, какъ вокругъ общаго центра.

Общую сложность этихъ соединеній обозначаютъ названіемъ группы. Центральные углеродистые водороды каждой изъ группъ размѣщаются, естественнымъ путемъ, вокругъ углеродистаго водорода, отъ котораго они происходятъ, и который поэтому называется фундаментальнымъ.

Общая сложность всѣхъ группъ, расположенныхъ вокругъ общаго фундаментальнаго углеродистаго водорода образуютъ систему, называемую гетерологическимъ рядомъ.

Гетерологическіе ряды свойственны, однако, не только насыщен-

нымъ углеродистымъ водородомъ. Ненасыщенные углеродистые водороды также могутъ, при извѣстныхъ условіяхъ, показывать отправленія соединеній насыщенныхъ, съ тою только разницею, что соединенія, изъ нихъ образующіяся, будутъ всегда показывать ту же степень насыщенія, какъ тотъ углеродистый водородъ, отъ котораго они происходятъ.

Изъ этого слѣдуетъ, что каждому члену перваго гомологическаго ряда долженъ соотвѣтствовать одинъ рядъ гетерологическій, каждому члену втораго ряда два ряда гетерологическіе, каждому члену третьяго ряда три ряда.... и такъ далѣе.

Общая сложность различныхъ гетерологическихъ рядовъ, члены которыхъ взаимно изомерны, образуетъ рядъ, который я предлагаю назвать ейкологическимъ, производя это выраженіе отъ греческаго слова εἰκώς, подобный.

Около каждаго радикала распредѣляется, слѣдовательно, группа, центромъ которой служитъ этотъ радикалъ.

Группы, расположенныя около общаго углеродистаго водорода, называются гетерологическимъ рядомъ. Различные гетерологическіе ряды, происходящіе отъ изомерныхъ углеродистыхъ водородовъ, образуютъ рядъ ейкологическій. Различные ейкологическіе ряды, отдѣльные члены которыхъ взаимно гомологичны, образуютъ рядъ, называемый гомологическимъ. Общая сложность всѣхъ гомологическихъ рядовъ, образуетъ, наконецъ, тотъ длинный изологическій рядъ, который вмѣщаетъ въ себѣ всѣ тѣла, изучаемыя въ органической химіи.

Утверждая, что вышеприведенные ряды содержатъ въ себѣ всѣ органическія соединенія, я долженъ, однако, сознаться, что въ нынѣшнее время не удалось опредѣлить мѣсто, которое принадлежитъ въ этихъ рядахъ многимъ изъ извѣстныхъ тѣлъ. Это справедливо, впрочемъ, только относительно такихъ тѣлъ, которыя мало изслѣдованы, или которыя, по непостоянству и необыкновенной сложности состава, при нынѣшнемъ состояніи химическихъ средствъ, не могутъ быть изучены въ подробности.

Съ другой стороны, далеко не всѣ тѣла, существованіе которыхъ предвидится нашей классификаціей, на самомъ дѣлѣ извѣстны. Только два ряда гомологическихъ соединеній изслѣдованы основательно, а именно: рядъ, углеродистые водороды котораго соотвѣтствуютъ формулѣ C^nH^{2n+2}, и рядъ съ формулою C^nH^{2n-2}. Въ прочихъ рядахъ извѣстны только нѣкоторые члены; открытіемъ же и изслѣдованіемъ остальныхъ членовъ должно заняться въ будущемъ.

Кромѣ того, классификація предвидитъ существованіе безчислен-

наго множества изомеровъ, изъ которыхъ только весьма немногіе извѣстны нынѣшнему времени.

Наконецъ, не подлежитъ никакому сомнѣнію, что многія изъ тѣлъ, встрѣчаемыхъ въ химическихъ рядахъ, въ дѣйствительности существовать не могутъ. Составляя формулы соединеній, на основаніи вышеприведенныхъ соображеній, мы потеряли изъ виду весьма важное обстоятельство, именно: возрастаніе непостоянства соединеній, по мѣрѣ усложненія частицы. Но законы этихъ отношеній еще слишкомъ мало изслѣдованы.

Исходя отъ атомности даннаго тѣла, можно путемъ алгебраическимъ опредѣлить полный рядъ соединеній, допускаемыхъ теоріею; но впослѣдствіи, когда открыты будутъ законы постоянства соединеній, придется сократить этотъ рядъ, и тогда удастся показать, которые изъ членовъ его должны существовать въ дѣйствительности.

Если, слѣдовательно, положить въ основаніе классификаціи атомность элементовъ и электрическую полярность ихъ, то всѣ соединенія, допускаемыя теоріею, какъ дѣйствительно существующія, такъ и предвидѣнныя ею, могутъ быть расположены въ одинъ громадный рядъ. Ежели законы измѣненія физическихъ и химическихъ свойствъ членовъ этого ряда будутъ открыты, то наступитъ новая эра для химической науки, и возможно будетъ изъ числа, атомности и электрической полярности элементовъ, входящихъ въ составъ тѣла, путемъ весьма простаго вычисленія, опредѣлить формулу его, свойства и способъ добыванія даннаго тѣла.

УГЛЕРОДИСТЫЕ ВОДОРОДЫ.

1) Углеродистые водороды, соотвѣтствующіе формулѣ C^nH^{2n+2}. — Углеродистые водороды, принадлежащіе къ этому ряду, всѣ насыщены.

Способы добыванія. — 1) Многіе изъ углеродистыхъ водородовъ этого ряда встрѣчаются въ природѣ. Газъ CH^4 выдѣляется изъ болотъ, и гг. Кагуру и Пелузу удалось извлечь изъ американскаго петролеума, путемъ перегонки, слѣдующія соединенія:

$$C^4H^{10}, C^5H^{12}, C^6H^{14}, C^7H^{16}, C^8H^{18}, C^9H^{20}, C^{10}H^{22}, C^{11}H^{24}, C^{12}H^{26},$$
$$C^{13}H^{28}, C^{14}H^{30}, C^{15}H^{32}, \text{ и } C^{16}H^{34}.$$

Нѣтъ никакого сомнѣнія, что тѣ части петролеума, которыя кипятъ при температурѣ высшей, чѣмъ соединеніе $C^{16}H^{34}$, содержатъ еще нѣсколько углеродистыхъ водородовъ, гомологическихъ предъидущимъ.

2) Эти углеродистые водороды образуются изъ кислотъ, составлен-

ныхъ по формуламъ: $C^{n+1}H^{2n+2}O^2$ или $C^{n+2}H^{2n+2}O^4$, если онѣ поставлены въ такія условія, что должны выдѣлять угольный ангидритъ:

$$C^{n+1}H^{2n+2}O^2 = \underset{\text{угольный ангидритъ.}}{CO^2} + C^nH^{2n+2}$$

$$C^{n+2}H^{2n+2}O^4 = \underset{\text{угольный ангидритъ.}}{2CO^2} + C^nH^{2n+2}$$

Обыкновенно нагрѣваютъ одну изъ этихъ кислотъ съ избыткомъ щелочи; должно, однако, замѣтить, что при той температурѣ, при которой происходитъ реакція, угольный ангидритъ оказываетъ на образовавшійся углеродистый водородъ окисляющее дѣйствіе. Вмѣсто насыщенныхъ углеродистыхъ водородовъ, о которыхъ идетъ рѣчь, получаются весьма часто, вслѣдствіе второстепенной реакціи, продукты, содержащіе менѣе водорода. Этимъ путемъ удается, впрочемъ, получить довольно чистый болотный газъ изъ уксусной кислоты, также получаются водородистый гекзилъ и водородистый октилъ изъ кислотъ: пробковой и себациновой.

$$\underset{\text{уксусный калій.}}{C^2H^3KO^2} + \underset{\text{ѣдкое кали.}}{KHO} = \underset{\text{угольная соль калія.}}{CK^2O^3} + \underset{\text{болотный газъ.}}{CH^4}$$

$$\underset{\text{пробковая соль калія.}}{C^8H^{12}K^2O^4} + \underset{\text{ѣдкое кали.}}{2KHO} = \underset{\text{угольная соль калія.}}{2CK^2O^3} + \underset{\text{водородистый гекзилъ.}}{C^6H^{14}}$$

$$\underset{\text{себациновая соль калія.}}{C^{10}H^{16}K^2O^4} + \underset{\text{ѣдкое кали.}}{2KHO} = \underset{\text{угольная соль калія.}}{2CK^2O^3} + \underset{\text{водородистый октилъ.}}{C^8H^{18}}$$

3) Насыщенные углеродистые водороды состава C^nH^{2n+2} могутъ быть также добыты одновременнымъ дѣйствіемъ цинка и воды на такія соединенія, которыя, происходя отъ соотвѣтствующихъ спиртовъ, представляютъ собою искомый углеродистый водородъ, въ которомъ одинъ атомъ водорода замѣщенъ іодомъ. Эта операція должна быть произведена въ запаянныхъ трубкахъ при температурѣ близкой къ 200°.

$$\underset{\text{іодистый этилъ.}}{2C^2H^5I} + \underset{\text{цинкъ.}}{2Zn} + \underset{\text{вода.}}{2H^2O} = \underset{\text{гидратъ цинка.}}{\left.\begin{matrix}Zn''\\H^2\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{іодистый цинкъ.}}{\left.\begin{matrix}Zn''\\I^2\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{водородистый этилъ.}}{2C^2H^6}$$

4) Эти углеродистые водороды могутъ быть также получены изъ другихъ углеродистыхъ водородовъ, содержащихъ двумя атомами водорода менѣе и добываемыхъ довольно легко, прямымъ синтезомъ, изъ элементовъ.

Чтобы добыть углеродистые водороды C^nH^{2n+2} изъ углеродистыхъ водородовъ C^nH^{2n}, соединяютъ послѣдніе съ бромомъ. При нагрѣваніи

образовавшагося соединенія $C^nH^{2n}Br^2$ до 275° со смѣсью іодистаго калія, съ мѣдью и водою, оно разлагается. Углеродистый водородъ C^nH^{2n} частью возстановляется, частью превращается въ соединеніе состава C^nH^{2n+2}.

5) Одинъ изъ углеродистыхъ водородовъ этого ряда, именно болотный газъ CH^4, добытъ былъ синтетически при одновременномъ дѣйствіи сѣрнистаго углерода и сѣрнистаго водорода на накаленные докрасна мѣдныя стружки. При этой реакціи углеродъ и водородъ соединяются между собою въ моментъ образованія.

6) Многіе изъ этихъ углеродистыхъ водородовъ добыты были при дѣйствіи краснокалильнаго жара на соли масляной и уксусной кислотъ.

7) Эти тѣла образуются при сухой перегонкѣ боггеда, каменнаго угля (cannel-coal) и жирныхъ веществъ.

8) При перегонкѣ амиловаго спирта съ хлористымъ цинкомъ удалось добыть г. Вюрцу водородистый амилъ C^5H^{12} и многіе изъ гомологовъ его. При этой реакціи одновременно образуются углеродистые водороды, принадлежащіе къ ряду C^nH^{2n}, и другіе углеродистые водороды, содержащіе менѣе водорода, но недостаточно изслѣдованные.

Свойства. — 1) Всѣ углеродистые водороды этого ряда суть соединенія насыщенныя, т. е. они не могутъ прямо соединяться съ хлоромъ, бромомъ или съ другимъ одноатомнымъ тѣломъ.

2) Бромъ и хлоръ могутъ вступать съ этими углеродистыми водородами въ реакцію замѣщенія, вытѣсняя изъ нихъ водородъ. Вновь образовавшіяся этимъ путемъ тѣла, въ которыхъ заключается одинъ только атомъ хлора или брома, могутъ замѣщать этотъ атомъ хлора или брома водянымъ остаткомъ HO, превращаясь въ спирты. Въ статьѣ о спиртахъ мы узнаемъ, какъ произвести это замѣщеніе.

3) Трехлористые продукты замѣщенія разлагаются, образуя одноосновную кислоту, соотвѣтствующую формулѣ $C^nH^{2n}O^2$. Такого рода превращеніямъ подвергаются: трехлористое производное болотнаго газа или хлороформъ ($CHCl^3$), превращаясь въ муравьиную кислоту, и трехлористое производное водородистаго этила, превращающееся въ уксусную кислоту.

Это превращеніе производится подъ вліяніемъ спиртнаго раствора ѣдкаго кали:

$$C^nH^{2n-1}Cl^3 + 4\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\Big\}O\right) = 3KCl + C^nH^{2n-1}KO^2 + 2H^2O$$

трехлористое производное углеродистаго водорода. — ѣдкое кали. — хлористый калій. — соль калія. — вода.

4) Азотная кислота дѣйствуетъ на высшіе члены этого ряда, образуя производныя, въ которыхъ водородъ частью замѣщенъ группою NO^2; такимъ образомъ изъ водородистаго каприла C^8H^{18} получается соединеніе $C^8H^{17}(NO^2)$. Низшіе члены этого ряда отъ дѣйствія азотной кислоты нисколько не измѣняются; путемъ косвеннымъ удалось, впрочемъ, и изъ этихъ углеродистыхъ водородовъ получить продукты, въ которыхъ водородъ замѣщенъ радикаломъ NO^2. Такого рода производныя называются обыкновенно нитровыми; а реакція замѣщенія, вслѣдствіе которой они образуются, называется нитровымъ замѣщеніемъ.

Углеродистые водороды, составъ которыхъ соотвѣтствуетъ формулѣ C^nH^{2n}. — Теорія предвидитъ для каждаго члена этого ряда два изомерные углеродистые водорода, изъ которыхъ одинъ насыщенъ, а другой играетъ роль радикала двухатомнаго. Только послѣдніе извѣстны по нынѣшнее время.

Способъ приготовленія. — 1) Эти углеродистые водороды могутъ быть добыты изъ спиртовъ, отнимая у нихъ одну частицу воды, т. е. обрабатывая ихъ тѣлами, сильно поглощающими влажность.

$$\underset{\text{обыкновенный спиртъ.}}{C^2H^6O} = \underset{\text{вода.}}{H^2O} + \underset{\text{этиленъ,}}{C^2H^4}$$

Чтобы произвести эту операцію прибѣгаютъ обыкновенно къ употребленію крѣпкой сѣрной кислоты или хлористаго цинка.

Г-нъ Вюрцъ нашелъ, что при дѣйствіи хлористаго цинка на амиловый спиртъ $C^5H^{12}O$, образуется, кромѣ амилена C^5H^{10}, ему соотвѣтствующаго, еще большое число высшихъ гомологовъ этого тѣла. Мы видѣли, что при этой реакціи получается водородистый амилъ C^5H^{12} и гомологи его, кромѣ того, образуются углеродистые водороды, содержащіе менѣе водорода, чѣмъ соединенія, соотвѣтствующія формулѣ C^nH^{2n}. Послѣднія соединенія мало изслѣдованы. Замѣчательно, что каприловый спиртъ $C^8H^{18}O$, хотя онъ по составу болѣе сложенъ, чѣмъ спиртъ амиловый, разлагается, однако, легче послѣдняго, распадаясь на воду и гексиленъ C^8H^{16}.

2) Углеродистые водороды этого ряда образуются также при накаливаніи до-красна солей уксусной и масляной кислотъ. Чтобы отдѣлить эти углеродистые водороды отъ продуктовъ, ихъ сопровождающихъ, соединяютъ ихъ съ бромомъ, и снова отдѣляютъ отъ брома, нагрѣвая ихъ съ мѣдью, водою и іодистымъ каліемъ до 275°. Г. Бертло, открывшій эту реакцію, добылъ этимъ путемъ этиленъ C^2H^4, пропиленъ C^3H^6, бутиленъ C^4H^8.

3) Эти соединенія образуются также при дѣйствіи сѣрнистаго углерода и сѣрнистаго водорода на мѣдь, накаленную до-красна.

4) Одинъ изъ углеродистыхъ водородовъ этого ряда, именно амиленъ, получается при дѣйствіи цинкъ-этила на іодистый аллилъ:

$$2\left(\left.\begin{matrix}C^3H^5\\I\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}(C^2H^5)^2\\Zn''\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Zn''\\I^2\end{matrix}\right\} + 2C^5H^{10}$$

іодистый аллилъ.	цинкъ-этилъ.	іодистый цинкъ.	амиленъ.

5) При дѣйствіи іодистоводородной кислоты на маннитъ удалось добыть іодистое соединеніе (іодистоводородный гексиленъ), соотвѣтствующій формулѣ: C^6H^{12},HI. Обрабатывая это тѣло окисью серебра, получили гексиленъ.

$$2C^6H^{12},HI + Ag^2O = 2AgI + H^2O + C^6H^{12}$$

іодистоводородный гексиленъ.	окись серебра.	іодистое серебро.	вода.	гексиленъ.

Подобнымъ же путемъ можно добыть бутиленъ C^4H^8 изъ эритрита.

6) Эти тѣла могутъ быть также добыты при дѣйствіи хлористоводородныхъ эѳировъ соотвѣтствующихъ спиртовъ на известь, накаленную до-красна.

$$2C^5H^{11}Cl + CaO = CaCl^2 + H^2O + C^5H^{10}$$

хлористоводородный амиловый эѳиръ.	известь.	хлористый кальцій.	вода.	амиленъ.

7) Г. Бертло добылъ пропиленъ C^3H^6, пропуская сквозь трубку накаленную до-красна, смѣсь болотнаго газа съ окисью углерода:

$$CO + 2CH^4 = C^3H^6 + H^2O$$

окись углерода.	болотный газъ.	пропиленъ.	вода.

8) Пропиленъ былъ добытъ гг. Алексѣевымъ и Бейльштейномъ изъ хлороформа при дѣйствіи цинкъ-этила:

$$2CHCl^3 + 3(C^2H^5)^2(Zn'') = 3ZnCl^2 + 4C^3H^6 + 2CH^4$$

хлороформъ.	цинкъ-этилъ.	хлористый цинкъ.	пропиленъ.	болотный газъ.

9) Тѣла, образующіяся изъ водной окиси аммонія чрезъ замѣщеніе четырехъ атомовъ водорода четырьмя атомами спиртнаго радикала, разлагаются при перегонкѣ, превращаясь частью въ углеродистый водородъ состава C^nH^{2n}:

$$\left.\begin{matrix}N(C^2H^5)^4\\H\end{matrix}\right\}O = N(C^2H^5)^3 \quad H^2O + C^2H^4$$

водная окись тетраэтилъ-аммонія.	тріэтилъ-аминъ.	вода.	этиленъ.

Если водородъ аммонія замѣщенъ нѣсколькими различными радикалами, то выдѣляется тотъ изъ углеродистыхъ водородовъ C^nH^{2n}, который содержитъ наименьшее количество углерода.

Исключеніе изъ этого правила составляетъ гидратъ тетраметилъ-аммонія, который при перегонкѣ не образуетъ метиленъ, но превра-

щается въ метиловый спиртъ и триметилъ-аминъ. Это отступленіе отъ правила происходитъ, вѣроятно, отъ того, что метиленъ не можетъ существовать въ свободномъ видѣ:

$$\left.\begin{matrix} N(CH^3)^4 \\ H \end{matrix}\right\} O = N(CH^3)^3 + \left.\begin{matrix} CH^3 \\ H \end{matrix}\right\} O$$

гидратъ тетраметилъ аммонія. — триметилъ аминъ. — метиловый спиртъ.

Свойства. — 1) Углеродистые водороды этого ряда имѣютъ отправленія двухатомныхъ радикаловъ. Они прямо соединяются съ хлоромъ, бромомъ или іодомъ, образуя соединенія такого состава: $C^nH^{2n}Cl^2$, $C^nH^{2n}Br^2$, $C^nH^{2n}I^2$.

При дѣйствіи спиртнаго раствора ѣдкаго кали, эти соединенія теряютъ одинъ атомъ водорода и одинъ атомъ галоиднаго металлоида, при чемъ образуются: вода и соединеніе калія съ галоидомъ.

$$C^2H^4Br^2 + \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} K \\ Br \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O + C^2H^3Br$$

бромистый этиленъ. — ѣдкое кали. — бромистый калій. — вода. — бромистое производное этилена.

Хлористое, бромистое или іодистое производное, добытое такимъ путемъ, можетъ снова соединиться съ Cl^2, Br^2 или I^2; отъ вновь образовавшагося соединенія можно снова отнять одну частицу хлористаго, бромистаго или іодистаго водорода, обрабатывая его также спиртнымъ растворомъ ѣдкаго кали. Тѣло, происходящее отъ этой реакціи, снова можетъ соединиться съ Br^2, Cl^2 или I^2, и снова терять HBr, HCl или HI. Рядомъ подобныхъ реакцій удается наконецъ добыть такія тѣла, которыя представляютъ собою углеродистый водородъ, въ которомъ весь водородъ замѣщенъ хлоромъ, бромомъ или іодомъ, и соединенія этихъ тѣлъ съ двумя атомами брома, хлора или іода.

Изъ этилена, напр., могутъ быть добыты слѣдующія двѣ группы бромистыхъ производныхъ:

Этиленъ	C^2H^4	Бромистый этиленъ . .	$C^2H^4Br^2$
Бромистое производное этилена . .	C^2H^3Br	Соединеніе этого производнаго съ бромомъ . . .	C^2H^3Br, Br^2
Двубромистое производное этилена.	$C^2H^2Br^2$	Соединеніе этого тѣла съ бромомъ	C^2H^2Br, Br^2
Трехбромистое производное этилена.	C^2HBr^3	Соединеніе этого тѣла съ бромомъ	C^2HBr^3, Br^2
Четырехбром. производное этилена.	C^2Br^4	Соединеніе его съ бромомъ	C^2Br^4, Br^2

Изъ гомологовъ этилена получаются двѣ группы производныхъ, вполнѣ аналогичныя предъидущимъ.

Однохлористое или однобромистое производныя этихъ углеродистыхъ водородовъ могутъ, однако, вмѣсто поглощенія Cl^2 или Br^2, потерять заключающійся въ нихъ хлоръ или бромъ въ видѣ хлористаго или бромистаго водорода, и превратиться въ углеродистые водороды другаго ряда. Эта реакція происходитъ при 130°—150° подъ вліяніемъ спиртнаго раствора ѣдкаго кали или, лучше, натріеваго производнаго обыкновеннаго спирта.

$$\underset{\text{бромистое производное этилена.}}{C^2H^3Br} + \underset{\text{этиловый натрій.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Na\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{бромистый натрій.}}{\left.\begin{matrix}Na\\Br\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{спиртъ.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{ацетиленъ.}}{C^2H^2}$$

Бромистый этиленъ и гомологи его теряютъ, при дѣйствіи уксусныхъ солей серебра или калія, содержащійся въ нихъ бромъ, превращаясь въ тѣла, представляющія собою производныя отъ замѣщенія каждаго изъ атомовъ брома солянымъ остаткомъ ($C^2H^3O^2$) уксусныхъ солей.

Впослѣдствіи (въ статьѣ о двухатомныхъ спиртахъ) мы ближе познакомимся съ этою реакціею.

Бромистыя соединенія $C^nH^{2n}Br^2$ выдѣляютъ при нагрѣваніи до 275° со смѣсью іодистаго калія, мѣди и воды, заключающійся въ нихъ бромъ, возстановляя углеродистый водородъ. При этой реакціи всегда образуется, впрочемъ, нѣкоторое количество насыщенныхъ углеродистыхъ водородовъ, соотвѣтствующихъ формулѣ C^nH^{2n+2}; бромистый этиленъ напр. превращается въ этомъ случаѣ въ смѣсь этилена C^2H^4 съ водородистымъ этиломъ C^2H^6.

2) Углеродистые водороды C^nH^{2n} соединяются съ крѣпкою сѣрною кислотою подъ вліяніемъ продолжительнаго взбалтыванія:

$$\underset{\text{сѣрная кислота.}}{\left.\begin{matrix}SO^{2\prime\prime}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{этиленъ.}}{C^2H^4} = \underset{\text{сѣрноэтиловая кислота.}}{\left.\begin{matrix}SO^2\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2}$$

При перегонкѣ этого соединенія съ водою снова образуется сѣрная кислота и спиртъ, или тѣло изомерное спирту.

3) Съ нордгаузенскою сѣрною кислотою образуются сочетанныя сульфокислоты, изомерныя предъидущимъ, которыя однако при кипяченіи съ водою не даютъ спирта.

4) Кислоты хлористо, бромисто и іодисто-водородныя прямо соединяются съ углеродистыми водородами этого ряда. Но если продукты этого соединенія подвергнуть дѣйствію окиси серебра, въ присутствіи воды, то единовременно происходятъ двѣ различныя реакціи. Одна часть продукта теряетъ солеродный металлоидъ, замѣняя его группою

НО, и превращается въ спиртъ или псевдоспиртъ; между тѣмъ, какъ другая часть его теряетъ хлористый, бромистый или іодистый водородъ, превращаясь снова въ первоначальный углеродистый водородъ.

$$2C^2H^4HI + Ag^2O + H^2O = 2AgI + 2C^2H^6O$$

іодисто-водородный этиленъ. окись серебра. вода. іодистое серебро. обыкновенный спиртъ.

$$2C^6H^{12}HI + Ag^2O = 2AgI + 2C^6H^{12}$$

іодисто-водородный гексиленъ. окись серебра. іодистое серебро. гексиленъ.

Всѣ извѣстные углеродистые водороды этого ряда расположены въ нижеслѣдующей таблицѣ, съ обозначеніемъ названій ихъ:

Этиленъ	C^2H^4
Пропиленъ	C^3H^6
Бутиленъ	C^4H^8
Амиленъ.	C^5H^{10}
Гексиленъ	C^6H^{12}
Гептиленъ	C^7H^{14}
Октиленъ	C^8H^{16}
Нониленъ	C^9H^{18}
Дециленъ	$C^{10}H^{20}$
Ундециленъ	$C^{11}H^{22}$
Цетенъ	$C^{16}H^{32}$
Цератенъ (параффинъ) .	$C^{27}H^{34}$
Меленъ	$C^{30}H^{60}$

Углеродистые водороды, составъ которыхъ соотвѣтствуетъ формулѣ C^nH^{2n-2}. — Теорія допускаетъ существованіе трехъ изомерныхъ видоизмѣненій для каждаго члена этого ряда, но по нынѣшнее время извѣстно только одно изъ этихъ видоизмѣненій, между тѣмъ какъ углеродистые водороды, насыщенные или двухатомные этого состава, до сихъ поръ не добыты. Извѣстны, слѣдовательно, только соединенія, показывающія отправленія четырехатомныхъ радикаловъ.

Способъ приготовленія. — Есть одинъ только общій способъ приготовленія углеродистыхъ водородовъ этого ряда, заключающійся въ нагрѣваніи однобромистыхъ производныхъ углеродистыхъ водородовъ, соотвѣтствующихъ формулѣ C^nH^{2n} съ натріевымъ производнымъ обыкновеннаго спирта до температуры 130° или 150°.

$$C^nH^{2n-1}Br + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\Na\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Na\\Br\end{matrix}\right\} + C^nH^{2n-2}$$

этиловый натрій. спиртъ. бромистый натрій.

Жидкіе углеродистые водороды этого ряда могутъ быть отдѣлены отъ избытка спирта промывкою съ водою и перегонкою.

Газообразные углеродистые водороды пропускаютъ въ растворъ хлористой (полухлористой) мѣди въ аммоніакѣ; тогда образуется осадокъ краснаго цвѣта, дающій сильные взрывы отъ удара и отъ нагрѣванія. Этотъ осадокъ содержитъ мѣдь. Изъ тщательно промытаго осадка снова выдѣляется газъ въ чистомъ видѣ, ежели его облить хлористоводородною кислотою. Жидкіе углеродистые водороды съ растворомъ хлористой мѣди въ аммоніакѣ въ реакцію не вступаютъ.

Свойства. 1) Углеродистые водороды этого ряда растворяются въ крѣпкой сѣрной кислотѣ при взбалтываніи. При перегонкѣ раствора, смѣшаннаго съ водою, получается продуктъ, представляющій собою первоначальный углеродистый водородъ, соединенный съ одною частицею воды, и показывающій свойства спиртовъ. Впрочемъ, по нынѣшнее время хорошо изслѣдовано дѣйствіе сѣрной кислоты только относительно ацетилена.

2) При дѣйствіи бромистаго и іодистаго водорода, вѣроятно также хлористаго водорода, на эти углеродистые водороды замѣчается поглощеніе одной или двухъ частицъ этихъ тѣлъ. Продукты, содержащіе два атома іодистаго или бромистаго водорода, имѣютъ составъ совершенно одинаковый съ двубромистыми производными углеродистыхъ водородовъ ряда C^nH^{2n}. Это сходство видно изъ слѣдующаго уравненія:

$$C^nH^{2n-2} 2HBr = C^nH^{2n}Br^2$$

Однако эти два класса тѣлъ изомерны, но не тожественны.

Такъ какъ углеродистые водороды C^nH^{2n} могутъ превращаться въ двухатомные спирты, то весьма вѣроятно, что тѣла, о которыхъ мы тотчасъ говорили, могутъ производить тѣла изомерныя этимъ спиртамъ. Предположеніе наше становится тѣмъ болѣе вѣроятнымъ, что удалось г. Вюрцу получить подобный результатъ, подвергая обработкѣ углеродистый водородъ C^6H^{10} (діаллилъ), который хотя и не принадлежитъ къ нашему ряду, но по свойствамъ стоитъ весьма близко къ углеродистымъ водородамъ, изучаемымъ нами.

3) Эти углеродистые водороды соединяются съ одною или двумя частицами брома, образуя тѣла $C^nH^{2n-2}Br^2$ и $C^nH^{2n-2}Br^4$, изъ которыхъ послѣднее часто бываетъ кристаллическое. Изучая бромистыя соединенія этого порядка, добытыя изъ валерилена C^5H^8, г. Ребулъ (Reboul) замѣтилъ, что производное $C^5H^8Br^2$ теряетъ, подъ вліяніемъ спиртнаго раствора ѣдкаго кали, сначала одну частицу бромистаго водорода, превращаясь въ C^5H^7Br; потомъ и вторую частицу этой кислоты, причемъ образуется новый углеродистый водородъ состава C^5H^6.

4) Газообразные углеродистые водороды этого ряда образуютъ въ

растворахъ азотносеребряной соли или въ аммоніачномъ растворѣ хлористой мѣди взрывчатый осадокъ. Изъ этихъ осадковъ, въ составъ которыхъ входитъ металлъ, возстановляется газъ, ежели ихъ облить соляною кислотою.

По нынѣшнее время извѣстны только четыре углеродистые водорода этого ряда, именно:

Ацетиленъ	C^2H^2	(Бертло).
Алиленъ	C^3H^4	(Савичъ).
Кротониленъ	C^4H^6	(Кавенту).
Валериленъ	C^5H^8	(Ребулъ).

Къ этимъ тѣламъ должно также отнести углеродистый водородъ C^6H^{10}, недавно добытый г. Кавенту. Этотъ углеродистый водородъ не тожественъ, какъ можно бы полагать, но только изомеренъ діалилу $\left.\begin{matrix}C^3H^5\\C^3H^5\end{matrix}\right\}$. Различіе въ этихъ тѣлахъ заключается, впрочемъ, только въ ихъ физическихъ свойствахъ; свойства же химическія у обоихъ одинаковы. Діалилъ соединяется, напр., непосредственно съ одною или двумя частицами брома или іодистаго водорода, точно такъ-же какъ ацетиленъ и гомологи его.

Углеродистые водороды, которые соотвѣтствуютъ, по составу, формулѣ C^nH^{2n-4}. — Каждый членъ этого ряда можетъ, съ точки зрѣнія теоріи, существовать въ четырехъ различныхъ видоизмѣненіяхъ: одно—насыщенное, другое — двухатомное, третье — четырехатомное и четвертое — шести-атомное. На самомъ же дѣлѣ извѣстны только терпентинное масло и изомеры его, представляющіе собою четырехатомные и въ весьма рѣдкихъ случаяхъ двухатомные радикалы. Углеродистый водородъ C^5H^6, недавно открытый г. Ребуломъ, о которомъ мы говорили по поводу углеводородистыхъ соединеній предъидущаго ряда, долженъ, судя по исторіи его образованія, быть причисленъ къ соединеніямъ шести-атомнымъ.

Мы ограничимся изученіемъ терпентиннаго масла и его изомеровъ, потому что они изслѣдованы полнѣе другихъ соединеній этого ряда.

Терпентинное масло (скипидаръ, скипидарное масло). — Во французскихъ ландахъ извлекаютъ изъ Pinus maritima, а въ южныхъ изъ сѣверо-американскихъ штатовъ изъ Pinus australis углеродистый водородъ, составъ котораго соотвѣтствуетъ формулѣ $C^{10}H^{16}$. Углеродистые водороды изъ двухъ этихъ источниковъ, впрочемъ, не тожественны; терпентинное масло, доставляемое изъ ландовъ и извѣстное подъ именемъ французскаго, отклоняетъ плоскость поляризаціи влѣво, между

тѣмъ какъ скипидаръ американскій отклоняетъ ее вправо. Эти два масла отличаются другъ отъ друга, впрочемъ, только ихъ отношеніемъ къ плоскости поляризаціи.

Терпентинное масло, извлекаемое изъ смолы нашей обыкновенной сосны, отклоняетъ плоскость поляризаціи вправо ($\alpha = 19^0$).

Многія растенія содержатъ летучее масло изомерное или полимерное терпентинному; тѣ изъ этихъ видовъ масла, составъ которыхъ соотвѣтствуетъ формулѣ $C^{10}H^{16}$, по химическимъ свойствамъ, до того похожи на терпентинное масло, что, узнавъ основательно свойства послѣдняго, мы въ то же время узнаемъ свойства всѣхъ остальныхъ углеродистыхъ водородовъ, отличающихся отъ него только физическими свойствами.

Свойства. 1) Терпентинное масло поглощаетъ изъ воздуха кислородъ, превращая его въ озонъ, который въ свою очередь вступаетъ съ нимъ въ соединеніе, образуя тѣла со свойствами смолъ. Сильно окисляющія средства превращаютъ этотъ углеродистый водородъ въ рядъ кислотъ, мало изслѣдованныхъ.

2) Терпентинное масло, нагрѣваемое до 200^0 или 250^0, подвергается значительному измѣненію. При перегонкѣ его удается получить два тѣла, изъ которыхъ одно кипитъ при $176^0 - 178^0$ и отклоняетъ плоскость поляризаціи влѣво (оно называется изотерпентенъ), а другое кипитъ при температурѣ выше 360^0 и также вращаетъ плоскость поляризаціи влѣво (оно извѣстно подъ названіемъ метатерпентенъ). Составъ перваго соединенія выражается формулою $C^{10}H^{16}$, соотвѣтствующей терпентинному маслу, составъ втораго — формулою $C^{20}H^{32}$.

3) При дѣйствіи фтористаго бора или крѣпкой сѣрной кислоты терпентинное масло превращается въ два углеродистые водорода, не дѣйствующіе на плоскость поляризаціи. При перегонкѣ смѣси получается сперва теребенъ ($C^{10}H^{16}$), имѣющій довольно пріятный запахъ и кипящій при той же температурѣ (160^0), какъ и всякое терпентинное масло. При концѣ перегонки получается колофенъ ($C^{20}H^{32}$), жидкость безцвѣтная, если смотрѣть на нее по одному направленію, но отличающаяся красивымъ индиговымъ цвѣтомъ, если взглянуть на нее по другому направленію; она кипитъ при 310^0 до 315^0. Колофенъ также образуется при перегонкѣ смоляныхъ кислотъ (канифоли) и при перегонкѣ смѣси камфоры съ іодомъ.

4) Обрабатывая, при 200^0, твердое соединеніе терпентиннаго масла съ хлористымъ водородомъ сухимъ мыломъ (натріевою солью стеариновой кислоты), изъ него возстановляется твердый углеродистый водородъ, состава $C^{10}H^{16}$, извѣстный подъ названіемъ камфена.

Камфенъ есть тѣло твердое, похожее по виду и по физическимъ свойствамъ на камфору; онъ отклоняетъ плоскость поляризаціи влѣво или

вправо, смотря потому, добытъ ли онъ изъ французскаго или изъ англійскаго терпентиннаго масла. Замѣнивъ, въ производствѣ его, сухое мыло уксусно-натріевою солью, получается камфенъ, не дѣйствующій на плоскость поляризаціи.

При дѣйствіи платиновой черни камфенъ окисляется; очень вѣроятно, что въ этомъ случаѣ изъ него можетъ образоваться лавровая камфора:

$$\underset{\text{камфенъ.}}{2C^{10}H^{16}} + \underset{\text{кислородъ.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{камфора.}}{2C^{10}H^{16}O}$$

5) Хлористоводородная кислота соединяется съ терпентиновымъ масломъ въ нѣсколькихъ пропорціяхъ. При дѣйствіи хлористоводороднаго газа на охлажденное масло получается твердое и жидкое соединенія состава $C^{10}H^{16}$, HCl. Твердое соединеніе извѣстно подъ названіемъ искусственной камфоры, потому что оно имѣетъ видъ и запахъ камфоры. При нагрѣваніи терпентиннаго масла во время пропусканія хлористаго водорода получается особенно много жидкаго соединенія $C^{10}H^{16}$, HCl. При дѣйствіи крѣпкаго раствора хлористоводороднаго газа въ водѣ, въ продолженіе нѣсколькихъ недѣль, на терпентинное масло, выдѣляются изъ него кристаллы ($C^{12}H^{16}$, 2ClH), содержащіе двѣ частицы хлористаго водорода. Это соединеніе можетъ быть также добыто съ помощью хлористоводороднаго газа, дѣйствуя имъ на лимонное масло, т. е. на одинъ изъ изомеровъ масла терпентиннаго.

Обрабатывая теребенъ хлористымъ водородомъ г. Девиль получилъ жидкость состава $(C^{10}H^{16})^2$,HCl $=$ $C^{20}H^{32}$,HCl. Пропуская, наконецъ, струю хлористаго водорода чрезъ растворъ терпентиннаго масла въ уксусной кислотѣ, получають тѣло состава $C^{20}H^{32}$, 2HCl.

6) Кислоты: бромистоводородная и іодистоводородная образуютъ съ терпентиннымъ масломъ такія же соединенія, какъ кислота хлористоводородная.

7) При дѣйствіи этихъ кислотъ на терпентинное масло получаются обыкновенно два изомерныхъ продукта, изъ которыхъ одинъ жидкій, а другой твердый. Окристаллованное соединеніе терпентиннаго масла съ одною частицею хлористаго водорода называется, какъ мы видѣли, искусственною камфорою; между тѣмъ какъ твердое соединеніе его съ двумя частицами хлористаго водорода получило названіе *лимонной камфоры*.

8) Если оставить смѣсь изъ 8-ми частей терпентиннаго масла, 1 части спирта въ 80%, и 2-хъ частей азотной кислоты (уд. вѣсъ 1,27), то по прошествіи нѣсколькихъ мѣсяцевъ изъ нея осѣдаетъ кристаллическій гидратъ состава $C^{10}H^{16}$, $2H^2O + aq$, извѣстный подъ названіемъ гидрата-терпина. Этотъ же гидратъ часто самопроизвольно осѣдаетъ въ видѣ большихъ бороздчатыхъ кристалловъ въ терпентинномъ маслѣ,

содержащемъ примѣсь воды. При нагрѣваніи изъ гидрата выдѣляется кристаллизаціонная вода и получается соединеніе $C^{10}H^{16}, 2H^2O$ (терпинъ); при дѣйствіи сухаго хлористаго водорода терпинъ превращается въ кристаллическое соединеніе $C^{10}H^{16}, 2HCl$. Изъ послѣдняго соединенія при нагрѣваніи съ известью выдѣляется лимонное масло, а не терпентинное; возможно, слѣдовательно, добыть лимонное масло изъ терпентиннаго. Образованіе твердаго терпина обыкновенно сопровождается образованіемъ жидкаго видоизмѣненія этого тѣла.

9) Если оставить смѣсь, изъ которой добываютъ гидратъ терпина, въ продолженіе нѣсколькихъ мѣсяцевъ, въ наглухо закрытыхъ сосудахъ, и постоянно взбалтывать ее, то получится жидкій гидратъ состава $C^{10}H^{16},H^2O$ (гидратъ терпинола).

10) При нагрѣваніи терпина съ небольшимъ количествомъ соляной или сѣрной кислотъ, онъ превращается въ гидратъ, называемый терпиноломъ. Терпинолъ имѣетъ составъ $C^{20}H^{34},H^2O$ и отличается гіацинтовымъ запахомъ. Это тѣло, впрочемъ, легче добывается при дѣйствіи спиртнаго раствора ѣдкаго кали на искусственную лимонную камфору, или при дѣйствіи уксусносеребряной соли на соединенія терпентиннаго масла съ двумя частицами бромистаго водорода:

$$2C^{10}H^{18}Br^2 + 4C^2H^3AgO^2 = 4AgBr + 2C^2H^4O^2$$

уксусносеребряная соль. — бромистое серебро. — уксусная кислота.

$$+ \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^3O \end{matrix}\right\} O + C^{20}H^{34}O \text{ (Оппенгеймъ).}$$

уксусный ангидритъ. — терпинолъ.

11) При дѣйствіи хлористаго, бромистаго или іодистаго фосфора на терпинъ получаются соединенія $C^{10}H^{16}$ съ двумя частицами HCl, HBr или HI. Соединеніе съ HI можетъ быть добыто только этимъ путемъ.

12) Терпинъ можетъ, при осторожномъ нагрѣваніи его съ уксуснымъ ангидритомъ, подвергнуться реакціи двойнаго разложенія, вслѣдствіе которой одинъ изъ его атомовъ водорода замѣщается радикаломъ ацетиломъ C^2H^3O. Тѣло, получаемое этимъ путемъ, принадлежитъ къ числу сложныхъ эѳировъ (о которыхъ мы будемъ говорить въ особой статьѣ) и указываетъ на спиртный характеръ терпина. Составъ этого соединенія изображается формулою $C^{10}H^{19}(C^2H^3O)O^2$; оно образуется по уравненію:

$$C^{10}H^{20}O^2 + \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^3O \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ H \end{matrix}\right\} O + C^{10}H^{19}(C^2H^3O)O^2$$

терпинъ. — уксусный ангидритъ. — уксусная кислота. — одноуксусный терпинъ.

Теоретическій обзоръ производныхъ отъ терпентиннаго масла. — Углеродистый водородъ $C^{10}H^{16}$ есть тѣло четырехатомное и можетъ, слѣдовательно, соединяться съ четырьмя одноатомными атомами, т. е. съ двумя частицами хлористаго водорода, бромистаго водорода и іодистаго водорода, но оно можетъ также вступать въ соединенія съ одною частицею (т. е. съ двумя атомами) этихъ кислотъ.

Четырехатомный радикалъ $C^{10}H^{16}$, удваиваясь, теряетъ, какъ и всѣ многоатомные радикалы, часть способности насыщенія, образуя углеродистый водородъ $C^{20}H^{32}$, показывающій отправленія радикала шестиатомнаго. Соединяясь съ хлористымъ или бромистымъ водородомъ онъ образуетъ соединенія: $C^{20}H^{32},3HCl$ и $C^{20}H^{32},3HBr$.

Въ качествѣ шести-атомнаго радикала, углеродистый водородъ $C^{20}H^{32}$ имѣетъ свойство образовать соединенія, ненасыщенныя съ четырьмя или двумя одноатомными атомами. По нынѣшнее время не извѣстны соединенія съ четырьмя одноатомными радикалами, но изслѣдованы соединенія, содержащія два атома этихъ радикаловъ, напр., $C^{20}H^{32},HCl$.

Если замѣщать въ соединеніяхъ, содержащихъ хлористый водородъ, каждый изъ атомовъ хлора остаткомъ HO, то получимъ формулы извѣстныхъ намъ гидратовъ. Кромѣ того, мы этимъ путемъ узнаемъ составъ одного до сихъ поръ не открытаго гидрата, которой соотвѣтствуетъ формулѣ $C^{20}H^{32},2HCl$. Прилагаемъ таблицу различныхъ, допускаемыхъ теоріею, производныхъ терпентиннаго масла, обозначая тѣ соединенія, которыя существуютъ въ двухъ видоизмѣненіяхъ (твердое и жидкое) греческими буквами α и β.

Углеродистые водороды. $C^{10}H^{16\,IV}.\alpha\beta$

соединенія ненасыщенныя.	соединенія насыщенныя.
$C^{10}H^{17}Cl,\alpha\beta$	$C^{10}H^{18}Cl^2,\alpha\beta$
$C^{10}H^{17}Br,\alpha\beta$	$C^{10}H^{18}Br^2,\alpha\beta$
$C^{10}H^{17}I,\alpha\beta$	$C^{10}H^{18}I^2$
$C^{10}H^{18}O$,	$C^{10}H^{20}O^2,\alpha\beta$ терпинъ.
	$C^{10}H^{18}(C^2H^3O)O^2$ одноуксусный терпинъ.

Углеродистые водороды. $C^{20}H^{32\,IV}$.

соединенія ненасыщенныя.	соединенія насыщенныя.
$C^{20}H^{33}Cl$	$C^{20}H^{33}Cl^3$
$C^{20}H^{33}Br$	$C^{20}H^{33}Br^3$
$C^{20}H^{33}I$	
$C^{20}H^{34}O$ терпинолъ.	

Углеродистые водороды, соотвѣтствующіе формулѣ C^nH^{2n-6}.—Для каждаго члена этого ряда теорія допускаетъ существо-

ваніе пяти изомерныхъ углеродистыхъ водородовъ, атомность которыхъ измѣняется отъ 0 до 8.

На самомъ же дѣлѣ извѣстны: одинъ шести-атомный углеродистый водородъ — бензинъ, одинъ углеродистый водородъ насыщенный — толуэнъ, и нѣсколько углеродистыхъ водородовъ, степень насыщенности которыхъ еще не опредѣлена.

Добываніе. — 1) Углеродистые водороды этого ряда получаются при дѣйствіи накаленной извести на одноатомныя кислоты, отъ которыхъ составъ ихъ различается на CO^2, или на кислоты двухатомныя, различающіяся отъ нихъ по составу на C^2O^4:

$$\underset{\text{бензойная кислота.}}{C^7H^6O^2} + \underset{\text{известь.}}{CaO} = \underset{\text{углекальцевая соль.}}{CCaO^3} + \underset{\text{бензинъ.}}{C^6H^6}$$

$$\underset{\text{фталевая кислота.}}{C^8H^6O^4} + \underset{\text{известь.}}{2CaO} = \underset{\text{углекальцевая соль.}}{2CCaO^3} + \underset{\text{бензинъ.}}{C^6H^6}$$

Этотъ способъ добыванія вполнѣ аналогиченъ одному изъ приведенныхъ нами способовъ добыванія болотнаго газа и гомологовъ его.

2) Углеродистые водороды этого ряда могутъ быть добыты изъ соотвѣтствующихъ спиртовъ, обрабатывая ихъ спиртнымъ растворомъ ѣдкаго кали. Этотъ способъ примѣненъ пока еще только при добываніи толуэна:

$$\underset{\text{бензойный спиртъ.}}{3C^7H^8O} + \underset{\text{ѣдкое кали.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{бензойно-калиевая соль.}}{C^7H^5KO^2} + \underset{\text{толуэнъ.}}{2C^7H^8} + \underset{\text{вода.}}{2H^2O}$$

3) Одинъ изъ углеродистыхъ водородовъ этого ряда добытъ былъ изъ камфоры, отнимая у ней воду дѣйствіемъ хлористаго цинка или фосфорнаго ангидрита:

$$\underset{\text{камфора.}}{C^{10}H^{16}O} = \underset{\text{вода.}}{H^2O} + \underset{\text{цименъ.}}{C^{10}H^{14}}$$

Этотъ же углеродистый водородъ или изомерный ему встрѣчается въ куминовомъ маслѣ (эѳирное масло римскаго тмина — Cuminum Cyminum).

4) Различные углеродистые водороды этого ряда находятся въ маслянистыхъ продуктахъ сухой перегонки каменнаго угля; также въ маслахъ, отдѣляемыхъ отъ продажнаго древеснаго спирта обрабатываніемъ его водою.

5) По наблюденіямъ г. Риша (Riche) можно добыть бензинъ, подвергая хлористый фенилъ дѣйствію натрія:

$$2C^6H^5Cl + \left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\} = 2\left(\left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + C^6H^6 + C^6H^4$$

хлористый фенилъ. натрій. хлористый натрій. бензинъ. фениленъ.

Весьма вѣроятно, что гомологи хлористаго фенила превратятся, при дѣйствіи натрія, этимъ же путемъ, въ гомологи бензина.

Свойства. — Хорошо изслѣдованы свойства только двухъ углеродистыхъ водородовъ этого ряда: бензина и толуэна. Но эти два тѣла принадлежатъ, повидимому, къ двумъ изомернымъ, гомологическимъ рядамъ; они значительно различаются въ свойствахъ и требуютъ, слѣдовательно, отдѣльнаго изученія.

1) Бензинъ есть радикалъ шести-атомный, имѣющій свойство соединяться съ 2, 4 или 6 атомами хлора или брома. Продукты соединенія теряютъ въ присутствіи спиртнаго раствора ѣдкаго кали, половину заключающагося въ нихъ хлора или брома въ видѣ хлористоводороднаго или бромистоводороднаго газа.

Бензинъ не соединяется съ хлористымъ и іодистымъ водородомъ; отношеніе его къ бромистому водороду не изслѣдовано, но оно, по всей вѣроятности, такое же.

Бензинъ весьма легко вступаетъ въ реакціи нитроваго замѣщенія При смѣшеніи бензина съ дымящеюся азотною кислотою, и слабомъ нагрѣваніи смѣси, получается жидкость, изъ которой, при разбавленіи водою, выдѣляется тяжелая желтоватая жидкость, пріятнаго запаха, напоминающаго масло горькихъ миндалей. Эта жидкость называется нитробензинъ ($C^6H^5(NO^2)$).

$$C^6H^6 + NHO^3 = H^2O + C^6H^5(NO^2)$$

бензинъ. азотная кислота. вода. нитробензинъ.

2) Толуэнъ никогда прямо не соединяется съ хлоромъ или бромомъ; въ присутствіи этихъ металлоидовъ толуэнъ способенъ только къ реакціямъ замѣщенія. Кромѣ того, толуэнъ не соединяется съ хлористымъ водородомъ, и принадлежитъ, слѣдовательно, къ углеродистымъ водородамъ насыщеннымъ.

Подъ вліяніемъ азотной кислоты толуэнъ превращается въ нитротолуэнъ.

$$C^7H^8 + NHO^3 = C^7H^7(NO^2) + H^2O$$

толуэнъ. азотная кислота. нитротолуэнъ. вода.

Различія, замѣчаемыя въ способностяхъ насыщенія двухъ гомологичныхъ тѣлъ, столь близкихъ одинъ къ другому по составу, какъ бензинъ и толуэнъ, могутъ служить сильнымъ аргументомъ въ пользу защищаемой нами теоріи насыщаемости углеродистыхъ водородовъ.

По нынѣшнее время извѣстны пять членовъ этого ряда:

Бензинъ	C^6H^6
Толуэнъ	C^7H^8
Ксиленъ	C^8H^{10}
Куменъ	C^9H^{12}
Цименъ	$C^{10}H^{14}$

Подъ названіемъ кумена и цимена разумѣютъ нѣсколько углеродистыхъ водородовъ, различныхъ по свойствамъ, хотя, впрочемъ, мало изслѣдованныхъ. Дѣйствуя на ацетонъ веществами, отличающимися сильнымъ сродствомъ къ водѣ, получаютъ соединеніе изомерное кумену, которое получило названіе мезитилена.

Углеродистые водороды, соотвѣтствующіе формулѣ C^nH^{2n-8}. — Изъ этого ряда извѣстны только фениленъ C^6H^4, цинаменъ C^8H^8 и два изомера послѣдняго тѣла, именно: стиролъ и метастиролъ. Такъ какъ, однако, фениленъ мало изслѣдованъ, то мы ограничимся описаніемъ циннамена и изомеровъ его.

Добываніе. — Цинаменъ получается при перегонкѣ смѣси одной части коричной кислоты съ четырьмя частями барита:

$$\underset{\text{коричная кислота.}}{C^9H^8O^2} + \underset{\text{баритъ.}}{BaO} = \underset{\text{циннаменъ.}}{C^8H^8} + \underset{\text{углебаріевая соль.}}{CBaO^3}$$

Циннаменъ есть жидкость безцвѣтная, кипящая при 149°.

Стиролъ получается при перегонкѣ смѣси стиракса съ насыщеннымъ растворомъ углѣнатріевой соли въ водѣ. При 200° стиролъ превращается въ твердое полимерное соединеніе — метастиролъ. Метастиролъ при перегонкѣ снова превращается въ стиролъ.

Свойства. — Циннаменъ и стиролъ прямо соединяются съ бромомъ или хлоромъ, превращаясь въ тѣла состава $C^8H^8Br^2$ или $C^8H^8Cl^2$. При дѣйствіи спиртнаго раствора ѣдкаго кали, изъ нихъ выдѣляется HCl или HBr, и получаются хлористые или бромистые продукты металептическаго замѣщенія; должно, слѣдовательно, разсматривать циннаменъ, какъ радикалъ двухатомный. Что относится до стирола, то должно указать на одно наблюденіе, сдѣланное Лораномъ, которое, впрочемъ, требуетъ подтвержденія. Лоранъ утверждаетъ, что ему удалось получить соединеніе $C^8H^6Cl^2Cl^6$, подвергая стиролъ дѣйствію хлора. Если наблюденіе Лорана окажется справедливымъ, то придется допустить шести-атомность стирола, и такъ какъ, вѣроятно, не удастся добыть подобное же соединеніе циннамена, то нужно будетъ согласиться на существованіе двухъ изомеровъ съ различною атомностью, фактъ, отлично подкрѣпляющій современную химическую теорію.

Метастиролъ твердъ и трудно вступаетъ въ реакцію съ бромомъ;

составъ его, по всей вѣроятности, изображается формулою кратною отъ C^8H^8. Подъ вліяніемъ азотной кислоты всѣ углеродистые водороды этого ряда вступаютъ въ реакцію нитроваго замѣщенія.

Углеродистые водороды, составъ которыхъ соотвѣтствуетъ формулѣ C^nH^{2n-10}. — По настоящее время извѣстенъ только одинъ углеродистый водородъ этого ряда, получаемый при выдѣленіи воды изъ холестерина. Это соединеніе, впрочемъ, мало изслѣдовано, формула его $C^{26}H^{42}$. Весьма вѣроятно, что удастся получить другой углеродистый водородъ этого ряда при натрѣваніи бромистаго производнаго циннамена съ натріевымъ производнымъ спирта, по уравненію:

$$C^8H^7Br + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\Na\end{matrix}\right\}O = NaBr + C^{10}H^{10} + H^2O.$$

Углеродистые водороды, составъ которыхъ соотвѣтствуетъ формулѣ C^nH^{2n-12}. — Къ этому ряду принадлежитъ нафталинъ $C^{10}H^8$ и изомеры его.

Нафталинъ есть твердый углеродистый водородъ, который получается какъ побочный продуктъ при фабрикаціи свѣтильнаго газа. Нафталинъ прямо соединяется съ четырьмя атомами брома или хлора; при дальнѣйшемъ дѣйствіи этихъ металлоидовъ образуются продукты металептическаго замѣщенія. Соединенія нафталина съ четырьмя атомами брома или хлора должны, слѣдовательно, считаться насыщенными, и мы имѣемъ право допустить, что при замѣщеніи хлора или брома въ этихъ соединеніяхъ водородомъ, можно получить насыщенный углеродистый водородъ $C^{10}H^{12}$.

При сухой перегонкѣ бензойнокальціевой соли получаются, по наблюденіямъ г. Шанселя, два соединенія изомерныя нафталину, но до сихъ поръ не удалось добыть каждое изъ нихъ въ количествѣ достаточномъ для подробнаго ихъ изученія. Поэтому, величина насыщенія этихъ тѣлъ еще не изслѣдована.

Углеродистые водороды, соотвѣтствующіе формулѣ C^nH^{2n-10}. — Къ этому ряду принадлежитъ стильбенъ $C^{14}H^{12}$, добываемый при сухой перегонкѣ тіобензойнаго алдегида. Стильбенъ есть кристаллическое тѣло, которое кипитъ при 292° и прямо соединяется съ бромомъ и хлоромъ, образуя $C^{14}H^{12}Cl^2$, подобно этилену.

Изъ углеродистыхъ водородовъ остальныхъ рядовъ замѣчателенъ ретенъ $C^{18}H^{18}$, соотвѣтствующій общей формулѣ C^nH^{2n-18}. Ретенъ есть тѣло твердое и весьма распространенное; оно съ водою не возгоняется и тѣмъ легко отдѣляется отъ нафталина. Ретенъ легко соединяется съ пикриновою кислотою, образуя при охлажденіи кристаллическій осадокъ. Свойства ретена изслѣдованы г. Фрицше.

Указано было на существованіе углеродистаго водорода $C^{32}H^{32}$, соотвѣтствующаго общей формулѣ C^nH^{2n-32}, но есть основаніе сомнѣваться въ справедливости этихъ указаній.

УГЛЕРОДИСТОВОДОРОДНЫЕ РАДИКАЛЫ.

Каждый насыщенный углеродистый водородъ, выдѣливъ одинъ, два,... *n* атомовъ водорода, можетъ превратиться въ радикалъ одноатомный, двухатомный и т. д. Мы должны изучить: 1) эти радикалы сами по себѣ; 2) производныя, образующіяся при замѣщеніи водорода въ типахъ этими радикалами. Для бóльшей простоты, мы сгруппируемъ всѣ производныя вокругъ гидратовъ этихъ радикаловъ, называемыхъ обыкновенно спиртами. Изучимъ первоначально радикалы и спирты, а потомъ приступимъ къ изслѣдованію производныхъ аммоніакальнаго типа, помѣщаемыхъ нами въ отдѣльной главѣ.

Радикалы.—Радикалы съ нечетною атомностью.—Подвергая іодистыя соединенія этихъ радикаловъ дѣйствію цинка, мы получимъ углеродистый водородъ въ свободномъ состояніи, между тѣмъ какъ іодъ вступитъ въ реакцію съ цинкомъ:

$$2\left(\begin{matrix}C^2H^5\\ I\end{matrix}\right\}\Big) + Zn = \left.\begin{matrix}Zn\\ I^2\end{matrix}\right\} + C^4H^{10}$$

іодистый этилъ. цинкъ. іодистый цинкъ.

Углеродистые водороды, тожественные предъидущимъ, могутъ также быть добыты, если подвергнуть каліевыя соли одноатомныхъ кислотъ дѣйствію гальваническаго тока. Получаемый этимъ путемъ углеродистый водородъ не есть, впрочемъ, тотъ же самый, который выдѣляется изъ іодистаго производнаго спирта, соотвѣтствующаго испытуемой кислотѣ, но второй, низшій гомологъ его.

При электролизѣ уксуснокаліевой соли, напр., получается радикалъ C^2H^6, между тѣмъ какъ при разложеніи іодистаго этила цинкомъ выдѣляется углеродистый водородъ C^4H^{10}.

Изобразимъ разложеніе уксуснокаліевой соли гальваническимъ токомъ въ уравненіи:

$$H^2O + 2C^2H^3KO^2 = CK^2O^3 + H^2 + CO^2 + C^2H^6$$

вода. уксуснокаліевая соль. углекаліевая соль. водородъ. угольный ангидритъ.

До послѣдняго времени смотрѣли на эти углеродистые водороды, какъ на одноатомные радикалы въ свободномъ состояніи, и изображали, напр., C^4H^{10} формулою $\left.\begin{matrix}C^2H^5\\ C^2H^5\end{matrix}\right\}$, а C^2H^6 формулою $\left.\begin{matrix}CH^3\\ CH^3\end{matrix}\right\}$. Но на-

блюденія, сдѣланныя въ самое послѣднее время, заставляютъ сомнѣваться въ справедливости общепринятаго взгляда на внутреннее строеніе этихъ соединеній. Весьма вѣроятно, что частица этихъ тѣлъ простая, т. е. состоитъ не изъ двухъ атомовъ, и что должно расположить ихъ въ химической системѣ подлѣ гомологическихъ рядовъ углеродистыхъ водородовъ, нами изученныхъ, и смотрѣть на нихъ, какъ на физическіе изомеры этихъ соединеній.

На основаніи этого воззрѣнія, должно принять свободный метилъ C^2H^6 за физическій изомеръ водородистаго этила, а свободный этилъ C^4H^{10} за подобный же изомеръ водородистаго бутила и т. д.

Одноатомные углеводородные радикалы, быть можетъ, слѣдовательно, не существуютъ въ свободномъ состояніи, но встрѣчаются только въ группѣ соединеній, отъ нихъ производимыхъ.

Въ нынѣшнее время извѣстны только два ряда одноатомныхъ радикаловъ, именно:

Первый рядъ.

Метилъ	CH^3
Этилъ	C^2H^5
Пропилъ	C^3H^7
Бутилъ	C^4H^9
Амилъ	C^5H^{11}
Гексилъ	C^6H^{13}
Гептилъ	C^7H^{15}
Октилъ	C^8H^{17}
Нонилъ	C^9H^{19}
Децилъ	$C^{10}H^{21}$
Ундецилъ	$C^{11}H^{23}$
Бидецилъ	$C^{12}H^{25}$
Тридецилъ	$C^{13}H^{27}$
Тетрадецилъ	$C^{14}H^{29}$
Пентадецилъ	$C^{15}H^{31}$
Гексадецилъ (цетилъ)	$C^{16}H^{33}$
Церилъ	$C^{27}H^{55}$
Мирицилъ	$C^{30}H^{61}$

Второй рядъ.

Фенилъ	C^6H^5
Бензилъ	C^7H^7
Толилъ	C^8H^9
Ксилонилъ	C^9H^{11}
Кумилъ	$C^{10}H^{13}$

Одноатомные радикалы другихъ рядовъ не извѣстны. Есть, впрочемъ, описанія одноатомныхъ спиртовъ, принадлежащихъ къ переходнымъ рядамъ, но эти спирты представляютъ собою тѣла не насыщенныя, заключающія въ себѣ радикалы съ атомностью высшей 1.

Извѣстно весьма небольшое число трехатомныхъ радикаловъ; они встрѣчаются частью въ одноатомныхъ спиртахъ, играя въ нихъ роль радикаловъ одноатомныхъ, не достигшихъ предѣла насыщенія, частью въ спиртахъ трехатомныхъ. Къ трехатомнымъ радикаламъ принадлежатъ:

Радикалъ хлороформа	CH'''
Ацетиленилъ	$C^2H^{3'''}$
Аллилъ	$C^3H^{5'''}$
Валериленилъ	$C^5H^{9'''}$
Радикалъ безъимянный	$C^6H^{11'''}$
Радикалъ коричнаго спирта .	$C^9H^{9'''}$

Радикалы пяти-атомные извѣстны также въ числѣ весьма незначительномъ, именно: радикалъ C^6H^7 существующій въ пинитѣ $\left.\begin{matrix}C^6H^7\\H^5\end{matrix}\right\}O^5$ и радикалъ $C^{10}H^7$, происходящій отъ четырехатомнаго нафталина чрезъ выдѣленіе одного атома H. Ненасыщенный гидратъ этого радикала $\left.\begin{matrix}C^{10}H^7\\H\end{matrix}\right\}O$ открытъ въ послѣднее время.

Очень вѣроятно, что радикалъ $C^{10}H^{17}$ борнейской камфоры также принадлежитъ къ этому классу, но рѣшить этотъ вопросъ теперь нельзя, потому что насыщаемость этого радикала недостаточно изслѣдована.

Радикалы съ нечетною атомностью, величина насыщенія которыхъ болѣе пяти, въ настоящее время не извѣстны.

Углеродистоводородные радикалы съ четною атомностью. — Эти радикалы были нами изучены въ статьѣ о различныхъ гомологическихъ рядахъ углеродистыхъ водородовъ.

СПИРТЫ.

Подъ названіемъ спиртовъ разумѣютъ гидраты углеводородныхъ радикаловъ, которые отличаются свойствомъ превращаться въ кислоты, вымѣнивая nH^2 на nO, и типическій водородъ которыхъ можетъ быть замѣщенъ радикалами кислотъ. Спирты могутъ заключать въ себѣ весьма различное количество типическаго водорода, т. е. атомность различныхъ спиртовъ можетъ быть весьма различна. Есть спирты съ атомностью равною 6.

Спирты одноатомные.

Одноатомные спирты содержатъ только одинъ атомъ типическаго водорода. Этотъ водородъ можетъ быть замѣщенъ радикаломъ того же спирта: тогда образуется эѳиръ; или радикаломъ другаго спирта: въ такомъ случаѣ образуется смѣшанный эѳиръ; или, наконецъ, радикаломъ кислоты, тогда получается сложный эѳиръ.

Кромѣ того, группа HO, заключающаяся въ спиртахъ, можетъ быть замѣщена хлоромъ, бромомъ, іодомъ или фторомъ. Тѣла, полученныя этимъ путемъ, называются обыкновенно галоидангидритами спиртовъ.

Изъ предъидущаго слѣдуетъ, что если спирты суть водные окислы (гидраты) углеродистыхъ водородовъ, то должно смотрѣть на эѳиры, какъ на ангидриты; на смѣшанные эѳиры, какъ на смѣшанные ангидриты, на соединенія радикаловъ съ Cl, Br, I или Fl, какъ на галоидангидриты, и на сложные эѳиры, какъ на соли этихъ гидратовъ.

Добываніе.—Одноатомные эѳиры могутъ быть добыты чрезъ посредство соотвѣтствующихъ насыщенныхъ углеродистыхъ водородовъ, или углеродистыхъ водородовъ, имѣющихъ отправленія радикаловъ съ нечетною атомностью, или при помощи алдегидовъ, сложныхъ аммоніаковъ или, наконецъ, гликолей.

Первый способъ. — Чтобы добыть спирты при посредствѣ углеродистыхъ водородовъ насыщенныхъ, обрабатываютъ ихъ хлоромъ или бромомъ. Получается продуктъ замѣщенія, содержащій одинъ атомъ хлора или брома и тождественный хлористымъ или бромистымъ соединеніямъ соотвѣтствующаго спиртнаго радикала. При дѣйствіи уксусносеребряной соли на этотъ продуктъ металептическаго замѣщенія получается уксусный эѳиръ, который превращается, отъ ѣдкаго кали, въ уксуснокаліевую соль и спиртъ:

$$1)\quad CH^4 + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}CH^3\\Cl\end{matrix}\right\}$$

водородистый метилъ.	хлоръ.	хлористый водородъ.	хлористый метилъ.

$$2)\quad \left.\begin{matrix}CH^3\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Ag\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}CH^3\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Ag\\Cl\end{matrix}\right\}$$

хлористый метилъ.	уксусносеребряная соль.	уксуснометиловый эѳиръ.	хлористое серебро.

$$3)\quad \left.\begin{matrix}CH^3\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}CH^3\\H\end{matrix}\right\}O$$

уксуснометиловый эѳиръ.	ѣдкое кали.	уксуснокаліевая соль.	метиловый спиртъ.

Второй способъ. — Углеродистые водороды, играющіе роль радикаловъ съ четною атомностью, могутъ соединяться, смотря по насыщаемости ихъ, съ одною или нѣсколькими частицами хлористаго, бромистаго или іодистаго водорода. Соединивъ ихъ съ одною частицею этихъ кислотъ, получимъ тѣла, которыя могутъ быть превращены въ спирты послѣдовательнымъ дѣйствіемъ уксусносеребряной соли и ѣдкаго кали, какъ въ предъидущемъ случаѣ:

$$C^2H^{4''} + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = C^2H^5Cl$$

этиленъ. хлористый водородъ. хлористый этилъ.

Г. Бертло, открывшій этотъ способъ, считалъ его общимъ; но г. Вюрцъ впослѣдствіи нашелъ, что онъ примѣнимъ только къ добыванію обыкновеннаго спирта; во всѣхъ остальныхъ случаяхъ получаются не спирты, но соединенія, изомерныя имъ.

Можно также превращать углеродистые водороды въ спирты, соединяя ихъ съ крѣпкою сѣрною кислотою, и перегоняя продуктъ, смѣшавъ его предварительно съ водою:

$$\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + C^2H^4 = \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2$$

сѣрная кислота. этиленъ. сѣрноэтиловая кислота.

$$\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O$$

сѣрноэтиловая кислота. вода. сѣрная кислота. спиртъ.

Этотъ способъ примѣнимъ также только къ добыванію обыкновеннаго спирта, въ другихъ случаяхъ получаются тѣла, изомерныя спиртамъ. Сѣрная кислота, дѣйствительно, отличается свойствомъ превращать нѣкоторые углеродистые водороды въ соединенія полимерныя, на которыя она никакого дѣйствія не производитъ.

Третій способъ. — Спирты могутъ быть добыты изъ алдегидовъ двумя способами:

I. Обрабатываютъ алдегидъ спиртнымъ растворомъ ѣдкаго кали; образуется каліевая соль соотвѣтствующей кислоты и получается спиртъ того же ряда:

$$2C^7H^6O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^7H^5O\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^7H^7\\H\end{matrix}\right\}O$$

бензойный алдегидъ. ѣдкое кали. бензойнокаліевая соль. бензойный спиртъ.

Этотъ способъ приложимъ къ добыванію только тѣхъ спиртовъ, которые происходятъ отъ углеродистыхъ водородовъ ароматическаго ряда, составленныхъ по формулѣ C^nH^{2n-6}. Измѣнивъ его нѣсколько и замѣнивъ спиртной растворъ ѣдкаго кали гашеною известью, удалось г. Фиттиху превратить валеріяновый алдегидъ $C^5H^{10}O$ въ амиловый спиртъ $C^5H^{12}O$.

II. Обрабатываютъ алдегидъ водороднымъ газомъ in statu nascenti, выдѣляемымъ съ помощью амальгамы натрія. Этотъ способъ приложимъ не только къ алдегидамъ, но и къ изомерамъ этихъ тѣлъ. Обыкновенный спиртъ можетъ быть, напр., добытъ при дѣйствіи водорода (in statu nascenti) на обыкновенный алдегидъ или на окись этилена, соединеніе изомерное алдегиду:

$$C^2H^4O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = C^2H^6O$$

алдегидъ, или окись этилена. — водородъ. — спиртъ.

Четвертый способъ. — Если обрабатывать аммоніакъ азотистою кислотою, то получаются вода и свободный азотъ:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}NO\\H\end{matrix}\right\}O = 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right\}$$

аммоніакъ. — азотистая кислота. — вода. — азотъ.

Положимъ, что одинъ атомъ водорода въ аммоніакѣ замѣщенъ спиртнымъ радикаломъ, то очевидно, что одна изъ двухъ частицъ воды, образующихся при реакціи, должна содержать спиртный радикалъ, вмѣсто одного изъ атомовъ водорода:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}NO\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right\}$$

этилъ-аминъ. — азотистая кислота. — вода. — спиртъ. — азотъ.

Спиртъ, добытый этимъ путемъ, превращается, находясь въ соприкосновеніи съ избыткомъ азотистой кислоты, въ азотистый эѳиръ, который, при дѣйствіи ѣдкаго кали, измѣняется въ спиртъ.

Пятый способъ. — Одноатомные спирты могутъ быть также добыты изъ гликолей, подвергая первый хлоръ-ангидритъ гликоля дѣйствію водороднаго газа (in statu nascenti). Въ этомъ случаѣ образуется изъ хлоръ-ангидрита спиртъ, вслѣдствіе замѣщенія хлора водородомъ:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^4\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}$$
$$Cl$$

первый хлоръ-ангидритъ гликоля. — водородъ. — обыкновенный спиртъ. — хлористый водородъ.

Свойства.—1) *Дѣйствіе окисляющихъ средствъ.* — Спирты теряютъ, подъ вліяніемъ окисляющихъ средствъ, два атома H, превращаясь въ алдегиды. Если на мѣсто выдѣлившихся двухъ атомовъ водорода вступаетъ въ реакцію одинъ атомъ кислорода, то образуется кислота.

2) *Дѣйствіе веществъ, отличающихся сильнымъ сродствомъ въ водѣ.* — Подъ вліяніемъ этихъ веществъ спирты теряютъ H^2O и превращаются въ углеродистые водороды:

$$\underset{\text{спиртъ.}}{C^2H^6O} = \underset{\text{вода.}}{H^2O} + \underset{\text{этиленъ.}}{C^2H^4}.$$

При отдѣленіи одной частицы H^2O изъ двухъ частицъ спирта образуется обыкновенный эеиръ:

$$\underset{\text{спиртъ.}}{2C^2H^6O} = \underset{\text{вода.}}{H^2O} + \underset{\text{эеиръ.}}{C^4H^{10}O}.$$

Чистымъ реакціямъ этого свойства подвергаются только спирты жирнаго порядка, соотвѣтствующіе углеродистымъ водородамъ, общая формула которыхъ C^nH^{2n+2}.

3) *Дѣйствіе хлористаго, бромистаго и іодистаго фосфора.* — При дѣйствіи этихъ реактивовъ на спирты, остатокъ HO замѣщается Cl, Br или I; при этомъ образуются хлористыя, бромистыя или іодистыя соединенія спиртныхъ радикаловъ, кислоты: фосфористая или фосфорная (смотря по тому, обработали ли мы спиртъ соединеніями фосфора съ тремя или съ пятью атомами хлора, брома или іода) и кислоты: хлористоводородная, бромистоводородная или іодистоводородная:

$$\underset{\text{спиртъ.}}{4\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{пятихлористый фосфоръ.}}{PCl^5} = \underset{\text{хлористый этилъ.}}{4\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{хлористый водородъ.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{фосфорная кислота.}}{\left.\begin{matrix}PO'''\\H^3\end{matrix}\right\}O^3}.$$

На самомъ дѣлѣ реакція эта происходитъ въ двухъ періодахъ, выраженныхъ въ слѣдующихъ уравненіяхъ:

ПЕРВЫЙ ПЕРІОДЪ РЕАКЦІИ.

$$\underset{\text{спиртъ.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{пяти-хлористый фосфоръ.}}{PCl^5} = \underset{\text{хлоръ-окись фосфора.}}{PCl^3O} + \underset{\text{хлористый водородъ.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{хлористый этилъ.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Cl\end{matrix}\right\}}$$

ВТОРОЙ ПЕРІОДЪ.

$$\underset{\text{спиртъ.}}{3\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{хлоръ-окись фосфора.}}{PCl^3O} = \underset{\text{фосфорная кислота.}}{\left.\begin{matrix}PO'''\\H^3\end{matrix}\right\}O^3} + \underset{\text{хлористый этилъ.}}{3\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Cl\end{matrix}\right\}\right)}$$

4) *Дѣйствіе кислотъ.* — Кислоты, при температурахъ, измѣняющихся, смотря по энергіи ихъ, вступаютъ со спиртами въ реакцію двойнаго разложенія, сопровождающуюся образованіемъ воды и сложнаго эѳира:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O.$$

спиртъ. уксусная кислота. уксусно-этиловый эѳиръ. вода.

Такъ какъ сложные эѳиры разлагаются дѣйствіемъ воды, то при этихъ реакціяхъ всегда наступаетъ моментъ, когда разлагающее дѣйствіе воды останавливаетъ дальнѣйшее химическое дѣйствіе кислоты на спиртъ. Дѣйствіе кислоты на спиртъ прекращается, не смотря на то, что въ жидкости еще находится извѣстное количество кислоты и спирта въ свободномъ состояніи. Такъ какъ ничего подобнаго не происходитъ при реакціяхъ кислотъ на основанія, то, по мнѣнію г. Бертло, нельзя сравнивать сложные эѳиры съ солями. Но этотъ взглядъ г. Бертло не можетъ быть принятъ, потому что если дѣйствовать слабыми кислотами на слабыя основанія, напр. на водные окислы олова или сурьмы, то, по всей вѣроятности, замѣтны будутъ явленія, весьма похожія на тѣ, которыя происходятъ при дѣйствіи кислотъ на спирты.

5) *Дѣйствіе щелочей на спирты.* — Подъ вліяніемъ расплавленнаго ѣдкаго кали изъ спиртовъ выдѣляется водородъ и образуется каліевая соль соотвѣтствующей кислоты.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right)$$

спиртъ. ѣдкое кали. уксусно-каліевая соль. водородъ.

6) *Дѣйствіе металлоидовъ.* — При дѣйствіи хлора или брома, спирты первоначально теряютъ два атома водорода, которые ничѣмъ не замѣщаются. При дальнѣйшемъ дѣйствіи хлора или брома, элементы эти вступаютъ въ реакцію, замѣщая собою остальные атомы водорода, за исключеніемъ, впрочемъ, одного атома, который этими металлоидами не замѣщается. Этотъ послѣдній атомъ есть, вѣроятно, типическій водородъ спирта:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O + 4\left(\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\right) = 5\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right), + C^2HCl$$

спиртъ. хлоръ. хлористый водородъ. хлоралъ.

7) *Дѣйствіе металловъ щелочей.* — Металлы щелочей сильно реагируютъ на одноатомные спирты, вступая на мѣсто типическаго водорода, который выдѣляется:

$$2\left(\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\Big\}O\right) + \begin{matrix}K\\K\end{matrix}\Big\} = 2\left(\begin{matrix}C^2H^5\\K\end{matrix}\Big\}O\right) + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}$$

спиртъ. калій. этиловый калій. водородъ.

8) *Дѣйствіе водорода.* — Одноатомные спирты, происходящіе отъ ненасыщеннаго углеродистаго водорода, также отличаются вышеприведенными свойствами. Но они, кромѣ того, могутъ соединяться съ водородомъ (in statu nascenti), превращаясь въ насыщенные спирты другаго ряда:

$$\begin{matrix}C^3H^5\\H\end{matrix}\Big\}O + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\} = \begin{matrix}C^3H^7\\H\end{matrix}\Big\}O$$

аллиловый спиртъ. водородъ. пропиловый спиртъ.

Эти спирты, вѣроятно, имѣютъ способность прямо соединяться съ бромомъ; эѳиры ихъ, по наблюденіямъ г. Ребула, отличаются этимъ свойствомъ.

Эѳира.

Эѳиры, содержащіе кислотные радикалы. — Между ними должно различать: также эѳиры простые и эѳиры сложные.

Простые эѳиры (галоидъ-ангидриты спиртовъ). — *Добываніе.* — Они легко получаются при дѣйствіи хлористаго, бромистаго или іодистаго водорода на спирты, или при дѣйствіи на нихъ хлористаго, бромистаго или іодистаго фосфора. Они также получаются при замѣщеніи водорода, въ основномъ углеродистомъ водородѣ ряда, хлоромъ или бромомъ. Симеродисто-водородные эѳиры добываются, путемъ двойнаго разложенія, при дѣйствіи синеродистаго калія на эѳиры хлористоводородные или на каліевыя соли кислыхъ эѳировъ:

$$\begin{matrix}K\\CN\end{matrix}\Big\} + \begin{matrix}SO^{2\prime\prime}\\C^5H^{11\prime\prime}\\K\end{matrix}\Bigg\}O^2 = \begin{matrix}SO^2\\K^2\end{matrix}\Big\}O^2 + \begin{matrix}C^5H^{11}\\CN\end{matrix}\Big\}$$

синеродистый калій. каліевая соль сѣрноамиловой кислоты. сѣрнокаліевая соль. синеродистый амилъ.

Свойства. — α. При дѣйствіи цинка на простые эѳиры образуется галоидная соль цинка и соединеніе цинка со спиртнымъ радикаломъ. Въ присутствіи избытка простаго эѳира, послѣднее изъ образовавшихся тѣлъ вступаетъ съ нимъ въ реакцію, образуя углеродистый водородъ, принимаемый до послѣдняго времени за радикалъ спирта, въ свободномъ состояніи.

$$2\left(\begin{matrix}C^2H^5\\I\end{matrix}\Big\}\right) + 2Zn = \begin{matrix}Zn^{\prime\prime}\\ \end{matrix}\Big\} + \begin{matrix}Zn^{\prime\prime}\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\Big\}$$

іодистый этилъ. цинкъ. іодистый цинкъ. цинкъ-этилъ.

$$\left.\begin{matrix}Zn''\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\I\end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix}Zn''\\I^2\end{matrix}\right\} + C^4H^{10}$$

цинкъ-этилъ. юдистый этилъ. юдистый этилъ.

β. Дѣйствуя цинкомъ и водою на простые эѳиры, при 200°, мы возстановимъ основной углеродистый водородъ ряда (см. насыщенные углеродистые водороды).

γ. Съ солями серебра или калія простые эѳиры вступаютъ въ реакціи двойнаго разложенія, образуя галоидную соль и сложный эѳиръ:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Ag\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}Ag\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O.$$

хлористый этилъ. уксусносеребряная соль. хлористое серебро. уксусный этилъ.

Сложные эѳиры. — *Добываніе.* — Извѣстны пять способовъ добыванія сложныхъ эѳировъ:

1) Смѣшиваютъ кислоту со спиртомъ. Сильныя кислоты реагируютъ при обыкновенной температурѣ; слабыя же кислоты дѣйствуютъ на спирты только при нагрѣваніи смѣси въ запаянныхъ трубкахъ, при температурахъ различныхъ, смотря потому, какія тѣла введены въ реакцію.

2) Дѣйствуютъ на простой эѳиръ спирта солью серебра:

$$\left.\begin{matrix}C^7H^7\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Ag\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}Ag\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^7H^7\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O.$$

хлористый бензилъ. уксусносеребряная соль. хлористое серебро. уксуснобензиловый эѳиръ.

3) Реагируютъ на спиртъ или натріевое производное его хлористымъ соединеніемъ кислотнаго радикала. Образуется хлористый водородъ или хлористый металлъ и сложный эѳиръ:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Na\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^4H^7O\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^4H^7O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}.$$

этиловый натрій. хлористый бутирилъ. маслянноэтиловый эѳиръ. хлористый натрій.

4) Дѣйствуютъ кислотнымъ ангидритомъ на спиртъ или обыкновенный эѳиръ.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O$$

спиртъ. уксусный ангидритъ. уксусноэтиловый эѳиръ. уксусная кислота.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + SO^2O + \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O^2$$

эѳиръ. сѣрный ангидритъ. средній сѣрноэтиловый эѳиръ.

5) Реагируютъ кислотою на спиртъ, въ присутствіи другой, болѣе сильной кислоты, напр., сѣрной или хлористоводородной. Весьма вѣ-

роятно, что въ эѳихъ реакціяхъ должно различать два періода. Отъ дѣйствія сѣрной кислоты сначала образуется кислый эѳиръ сѣрной кислоты, который, находясь въ соприкосновеніи съ другою кислотою, снова превращается въ сѣрную кислоту, образуя сложный эѳиръ:

ПЕРВЫЙ ПЕРІОДЪ РЕАКЦІИ:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}SO^{2\prime\prime}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}SO^{2\prime\prime}\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

спиртъ. сѣрная кислота. сѣрно-этиловая кислота. вода.

ВТОРОЙ ПЕРІОДЪ.

$$\left.\begin{matrix}SO^{2\prime\prime}\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^7H^5O\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}SO^{2\prime\prime}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^7H^5O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$$

сѣрноэтиловая кислота. бензойная кислота. сѣрная кислота. бензойноэтиловый эѳиръ.

Если замѣнить сѣрную кислоту хлористоводородною, то сначала образуется эѳиръ хлористоводородный, который дѣйствуетъ на другую кислоту, образуя хлористый водородъ и сложный эѳиръ:

ПЕРВЫЙ ПЕРІОДЪ РЕАКЦІИ.

$$\left.\begin{matrix}C^4H^9\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^4H^9\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

бутиловый спиртъ. хлористый водородъ. хлористый бутилъ. вода.

ВТОРОЙ ПЕРІОДЪ.

$$\left.\begin{matrix}C^4H^9\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}CHO\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^4H^9\\CHO\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

хлористый бутилъ. муравьиная кислота. муравьино-бутиловый эѳиръ. хлористый водородъ.

Сложные эѳиры многоатомныхъ кислотъ. — Многоатомныя кислоты могутъ образовать такое количество сложныхъ эѳировъ, которое равно числу атомовъ типическаго водорода, въ нихъ заключающихся. Когда весь типическій водородъ замѣщенъ спиртнымъ радикаломъ, то эѳиръ называется среднимъ; ежели водородъ замѣщенъ только частью, то эѳиръ называется кислымъ. Типическій водородъ кислыхъ эѳировъ можетъ быть замѣщенъ металломъ.

Средніе эѳиры кислотъ могутъ быть добыты однимъ изъ вышеприведенныхъ способовъ.

Кислые же эѳиры обыкновенно получаются при слабомъ нагрѣванiи спирта съ двухатомною кислотою; потомъ насыщаютъ жидкость основанiемъ, которое выдѣляетъ избытокъ кислоты, образуя въ то же время растворимую соль кислаго эѳира. Въ заключенiе выдѣляютъ эѳиръ изъ соли, осаждая содержащiйся въ ней металлъ надлежащею кислотою.

Этотъ видъ эѳировъ можетъ быть также добытъ при неполномъ обмыливанiи среднихъ эѳировъ:

$$\left.\begin{matrix}C^2O^{2\prime\prime}\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^2O^{2\prime\prime}\\C^2H^5\\K\end{matrix}\right\}O^2$$

средній щавелево-этиловый эѳиръ. — ѣдкое кали. — спиртъ. — щавелевоэтиловый калій.

Этотъ способъ производства кислыхъ эѳировъ считается наиболѣе удобнымъ.

Свойства. — При дѣйствiи основанiй на сложные эѳиры образуется металлическая соль и возстановляется спиртъ. Этотъ видъ двойнаго разложенiя обыкновенно называютъ обмыливанiемъ. Вода также отличается свойствомъ обмыливать сложные эѳиры при высокой температурѣ:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O.$$

уксусно-этиловый эѳиръ. — ѣдкое кали. — уксуснокалiевая соль. — спиртъ.

Обыкновенный эѳиръ. — Эѳиръ можетъ быть добытъ четырьмя различными способами:

1) При нагрѣванiи спирта съ тѣлами, имѣющими сильное сродство къ водѣ, напр., съ хлористымъ цинкомъ. При этой реакцiи одна частица воды выдѣляется изъ двухъ частицъ спирта.

$$2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

спиртъ. — эѳиръ. — вода.

Тѣла, сильно поглощающiя влагу, можно замѣнить веществами, почти безразличными, какъ напр., iодистою ртутью. Эти тѣла служатъ центрами разложенiя и способствуютъ дѣйствiю частицъ спирта другъ на друга.

2) Дѣйствуютъ спиртомъ на сильную многоатомную кислоту. При этомъ происходитъ рядъ двойныхъ разложенiй, сходныхъ съ тѣми, на которыя мы указывали, описывая пятый способъ добыванiя сложныхъ эѳировъ:

ПЕРВАЯ РЕАКЦІЯ.

$$\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} SO^{2''} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2 = \left.\begin{matrix} SO^{2''} \\ C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O$$

спиртъ. сѣрная кислота. сѣрноэтиловая кислота. вода.

ВТОРАЯ РЕАКЦІЯ

$$\left.\begin{matrix} SO^{2''} \\ C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} SO^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O$$

сѣрноэтиловая кислота. спиртъ. сѣрная кислота. эѳиръ.

Кислота, воспроизведенная во второй реакціи, снова вступаетъ въ кругъ превращеній, подобный вышеприведенному. Изъ этого слѣдуетъ, что относительно небольшое количество многоосновной кислоты можетъ превратить безконечно великое количество спирта въ эѳиръ, если бы не образовались второстепенные продукты.

Справедливость теоріи образованія эѳира доказана была г. Вилліамсономъ слѣдующими опытами:

Г. Вилліамсонъ приготовилъ кислый эѳиръ амиловаго спирта (сѣрноамиловую кислоту), и обливалъ слегка нагрѣтую кислоту струею обыкновеннаго спирта. Очевидно, что если эѳиръ дѣйствительно образуется чрезъ послѣдовательное разложеніе и возстановленіе кислаго эѳира, то количество послѣдняго тѣла, находимое въ аппаратѣ, подъ конецъ операціи должно быть другаго состава, чѣмъ въ началѣ опыта. Слѣдовательно, если изложенная нами теорія образованія эѳира справедлива то должно, производя вышеприведенный опытъ, найти въ аппаратѣ подъ конецъ операціи, кислый эѳиръ другаго состава, чѣмъ тотъ, который влитъ былъ въ реторту. Такъ на самомъ дѣлѣ и оказалось.

Далѣе, во время процесса разложенія кислаго эѳира, долженъ выдѣляться не обыкновенный простой эѳиръ, но эѳиръ смѣшанный, содержащій радикалы обоихъ спиртовъ, приведенныхъ въ соприкосновеніе. Это предположеніе также вполнѣ подтвердилось опытомъ.

Для удобнѣйшаго пониманія теоріи образованія эѳировъ, приведемъ слѣдующія уравненія:

$$\left.\begin{matrix} SO^{2''} \\ C^5H^{11''} \\ H \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^5H^{11} \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} SO^{2''} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O$$

сѣрноамиловая кислота. спиртъ. этилоамиловый эѳиръ. сѣрная кислота.

$$\left.\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}SO^{2\prime\prime}\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Сѣрная кислота. Спиртъ. Сѣрноэтиловая кислота. Вода.

Изъ уравненій видно, что аппаратъ въ началѣ операціи содержитъ сѣрноамиловую кислоту, а въ концѣ операціи кислоту сѣрноэтиловую (сѣрно-винную). Далѣе видно, что во время разложенія перваго изъ этихъ тѣлъ нѣтъ выдѣленія окиси этила или окиси амила, но выдѣляется двойная окись этила и амила.

3) Дѣйствуютъ галоидангидритомъ спирта на металлическое производное того же спирта:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\Na\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Хлористый этилъ. Этиловый натрій. Эѳиръ. Хлористый натрій.

4) Обмыливаютъ галоидангидриты спиртовъ ангидритами основаній:

$$2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + BaO = \left.\begin{matrix}Ba''\\Cl^2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$$

Хлористый этилъ. Окись барія. Хлористый барій. Эѳиръ.

Смѣшанные эѳиры. Смѣшанные эѳиры добываютъ по способу: г. Вилліамсона, обрабатывая смѣсь двухъ спиртовъ сильною многоатомною кислотою, или подвергая натріевое производное одного спирта дѣйствію хлоръ–ангидрита другаго спирта.

Доказательства въ пользу современной формулы эѳира. До введенія новыхъ атомныхъ вѣсовъ для кислорода, равнаго 16, и для углерода, равнаго 12, химики изображали составъ спирта не формулою C^2H^6O, какъ въ нынѣшнее время, но формулою $C^4H^6O^2$; составъ же эѳира выражался $C^8H^{10}O^2$, между тѣмъ какъ въ настоящее время слѣдуетъ дать предпочтеніе формулѣ $C^4H^{10}O$. Такъ какъ старинная формула $C^8H^{10}O^2$ дѣлится на 2 безъ остатка, то предпочитали дать эѳиру формулу C^4H^5O. Эта формула казалась тѣмъ болѣе удобною, что водѣ приписывали составъ HO, и возможно было объяснить происхожденіе эѳира изъ спирта простымъ выдѣленіемъ изъ послѣдняго элементовъ воды.

$$C^4H^6O^2 = C^4H^5O + HO$$

Спиртъ. Эѳиръ. Вода.

Введеніе новыхъ атомныхъ вѣсовъ заставило химиковъ удвоить эту формулу эѳира, потому что кислородъ входилъ въ составъ его въ нечетномъ количествѣ паевъ.

Необходимость, заставляющая химиковъ удвоить формулу эѳира, даже если принимать старинные паи, составляетъ фактъ большой важности, тѣмъ болѣе, что онъ значительно способствовалъ распространенію современныхъ химическихъ взглядовъ.

Причины, побудившія химиковъ удвоить формулу эѳировъ, суть слѣдующія:

1) Чтобы отнести эѳиры къ тому объему газа, который свойственъ большинству тѣлъ, слѣдуетъ удвоить формулы ихъ.

2) Теорія образованія эѳира, представленная г. Вильямсономъ, показываетъ, что для образованія эѳировъ необходимо ввести въ реакцію двѣ частицы спирта, и что сѣрная кислота, принимающая участіе въ этой реакціи, дѣйствуетъ не какъ вещество отнимающее воду, но инымъ путемъ.

3) Образованіе эѳировъ, при дѣйствіи натріеваго производнаго спирта на галоидангидриты спиртовъ, ясно доказываетъ, что необходимо ввести въ реакцію двѣ частицы спирта, чтобы получить одну частицу эѳира.

4) Существуютъ смѣшанные эѳиры, которые содержатъ радикалы двухъ различныхъ спиртовъ; извѣстно, однако, что реакція образованія этихъ соединеній во всемъ сходна съ реакціею образованія обыкновеннаго эѳира.

5) Г. Либену (Lieben) удалось добыть производное обыкновеннаго этиловаго эѳира $C^4H^{10}O$, которое образовалось изъ него чрезъ замѣщеніе одного атома водорода хлоромъ, а другаго атома этого элемента этиломъ. — Изслѣдованіе этого производнаго показало, что въ немъ осталось восемь атомовъ водорода незамѣщенными. Этотъ опытъ неопровержимо доказываетъ, что частица обыкновеннаго эѳира содержитъ десять атомовъ водорода.

Въ настоящее время извѣстны слѣдующіе одноатомные спирты:

Спирты насыщенные. — 1) Спирты ряда $C^nH^{2n+2}O$

Метиловый спиртъ, или гидратъ метила:

$$CH^4O = \left.\begin{matrix} CH^3 \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Этиловый спиртъ, или гидратъ этила:

$$C^2H^6O = \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Пропиловый спиртъ, или гидратъ пропила:

$$C^3H^8O = \left.\begin{matrix} C^3H^7 \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Бутиловый спиртъ, или гидратъ бутила:

$$C^4H^{10}O = \left.\begin{matrix} C^4H^9 \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Амиловый спиртъ или гидратъ амила:

$$C^5H^{12}O = \left.\begin{matrix} C^5H^{11} \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Капроновый (гексиловый) спиртъ или гидратъ гексила

$$C^6H^{14}O = \left.\begin{matrix} C^6H^{13} \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Эйнантиловый спиртъ, или гидратъ гептила:

$$C^7H^{16}O = \left.\begin{matrix} C^7H^{15} \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Каприловый спиртъ, или гидратъ октила:

$$C^8H^{18}O = \left.\begin{matrix} C^8H^{17} \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Цетиловый спиртъ (эталъ), или гидратъ цетила:

$$C^{16}H^{34}O = \left.\begin{matrix} C^{16}H^{33} \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Цериловый спиртъ, или гидратъ церила:

$$C^{27}H^{56}O = \left.\begin{matrix} C^{27}H^{55} \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Мирициловый спиртъ, или гидратъ мирицила:

$$C^{30}H^{62}O = \left.\begin{matrix} C^{30}H^{61} \\ H \end{matrix}\right\} O$$

2) Спирты ряда $C^nH^{2n-6}O$

Бензойный спиртъ, или гидратъ бензила:

$$C^7H^8O = \left.\begin{matrix} C^7H^7 \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Куминовый спиртъ, или гидратъ кумила:

$$C^{10}H^{14}O = \left.\begin{matrix} C^{10}H^{13} \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Спирты ненасыщенные. — 1) Спирты ряда $C^nH^{2n}O$

Ацетиленовый спиртъ:

$$C^2H^4O = \left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Аллиловый или акрилевый спиртъ:

$$C^3H^6O = \left.\begin{matrix} C^3H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O$$

2) Спирты ряда $C^nH^{2n-2}O$

Камфолъ, или борнейская камфора:

$$C^{10}H^{18}O = \left.\begin{matrix} C^{10}H^{17} \\ H \end{matrix}\right\} O$$

3) Спирты ряда $C^nH^{2n-8}O$

Коричный спиртъ (стиронъ, перувинъ):

$$C^9H^{10}O = \left.\begin{matrix} C^9H^9 \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Холестеринъ:

$$C^{26}H^{44}O = \left.\begin{matrix} C^{26}H^{43} \\ H \end{matrix}\right\} O.$$

Важнѣйшій изъ спиртовъ есть, безъ сомнѣнія, этиловый или винный спиртъ, добываемый изъ сахара путемъ спиртнаго броженія. Чтобы очистить продажный спиртъ отъ примѣси воды, подвергаютъ его перегонкѣ въ особенныхъ аппаратахъ; этимъ путемъ, впрочемъ, не удается освободить его отъ послѣднихъ слѣдовъ воды. Чтобы добыть спиртъ совершенно чистый (абсолютный алкоголь), слѣдуетъ, перегонять крѣпкій спиртъ, смѣшавъ его предварительно съ негашенною известью или ѣдкимъ баритомъ. Удѣльный вѣсъ абсолютнаго спирта при 20° = 0,78945; онъ отличается совершеннымъ отсутствіемъ запаха. Точка кипѣнія его = 78,303°. При смѣшеніи спирта съ водою происходитъ сокращеніе объемовъ; наибольшее сокращеніе происходитъ при смѣшеніи 45,88 вѣсовыхъ процентовъ абсолютнаго спирта съ 54,12 проц. воды. Подобная смѣсь довольно точно выражается формулою $C^2H^6O + 3H^2O$, требующей 46 проц. спирта (Менделѣевъ).

Кромѣ этиловаго спирта важенъ, по своимъ приложеніямъ въ технивѣ, спиртъ метиловый, заключающійся въ жидкихъ продуктахъ сухой перегонки древесины. Для полученія древеснаго спирта, такую смѣсь перегоняютъ, собирая только первый продуктъ перегонки. Его смѣшиваютъ съ известью и вновь перегоняютъ; въ заключеніе производятъ перегонку съ небольшимъ количествомъ сѣрной кислоты, чтобы удалить аммоніакъ и осадить летучія смолы. Спиртъ, полученный этимъ путемъ, впрочемъ не совсѣмъ чистъ,— онъ имѣетъ пригорѣлый запахъ. Чтобы получить совершенно чистый метиловый спиртъ, смѣшиваютъ нечистый спиртъ съ щавелевою и сѣрною кислотами и нагрѣваютъ. Получаемый при этомъ щавелево-метиловый эѳиръ разлагаютъ слабою щелочью и получаютъ чистый спиртъ въ дестиллатѣ. Чтобы получить безводный спиртъ, его нѣсколько разъ перегоняютъ въ водяной банѣ надъ негашеною известью. Кипѣніе метиловаго спирта (при 60°—66,5°) отличается неровностью: оно порывисто и сопровождается толчками.

Амиловый спиртъ образуется какъ и этиловый, при броженіи сахаристыхъ веществъ. Его извлекаютъ изъ сивушнаго масла, заключающагося въ обыкновенной водкѣ, преимущественно въ картофельной, дробною перегонкою, собирая ту часть, которая переходитъ при 100° и выше. Если облить дестиллатъ водою, то можно отдѣлить амиловый спиртъ

отъ примѣсей, подвергая его повторенной перегонкѣ и собирая только ту часть, которая кипитъ при 132°. — Амиловый спиртъ есть безцвѣтное, весьма подвижное масло съ особеннымъ сильнымъ запахомъ.

Остальные спирты никакого значенія въ техникѣ не имѣютъ.

Спирты двухатомные, или гликоли.

Двухатомные спирты суть производныя отъ удвоенной частицы воды, въ которой два атома водорода замѣщены углеводородистымъ радикаломъ. Радикалъ этотъ долженъ быть, по меньшей мѣрѣ, двухатомный, по всей вѣроятности, атомность его можетъ быть и выше двухъ, но въ такомъ случаѣ спиртъ представляетъ собою соединеніе ненасыщенное.

Добываніе. — Гликоли могутъ быть добыты четырьмя способами:

Первый способъ. — Обрабатываютъ двухатомный углеводородистый радикалъ бромомъ, чтобы превратить его въ двубромистое соединеніе. При дѣйствіи уксуснокаліевой или уксусносеребряной соли на двубромистый радикалъ образуется бромистый металлъ, и каждый изъ атомовъ брома замѣщается кислотнымъ остаткомъ $C^2H^3O^2$. — Полученный этимъ путемъ сложный эфиръ обмыливаютъ основаніемъ, причемъ онъ превращается въ гликоль:

$$1)\quad \underset{\text{этиленъ.}}{C^2H^{4\prime\prime}} + \underset{\text{бромъ.}}{\left.\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{бромистый этиленъ.}}{C^2H^4Br^2}$$

$$2)\quad \underset{\text{бромистый этиленъ.}}{C^2H^4Br^2} + 2\underset{\text{уксусная соль серебра.}}{\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Ag\end{matrix}\right\}O\right)} = 2\underset{\text{бромистое серебро.}}{\left(\left.\begin{matrix}Ag\\Br\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{двууксусный гликоль.}}{\left.\begin{matrix}(C^2H^3O)^2\\C^2H^{4\prime\prime}\end{matrix}\right\}O^2}$$

$$3)\quad \underset{\text{двууксусный гликоль.}}{\left.\begin{matrix}(C^2H^3O)^2\\C^2H^{4\prime\prime}\end{matrix}\right\}O^2} + 2\underset{\text{ѣдкое кали.}}{\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = 2\underset{\text{уксусная соль кали.}}{\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{гликоль.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^2}$$

Хотя бромистыя соединенія, употребляемыя при добываніи гликолей *), изомерны, но не тожественны двубромистымъ продуктамъ замѣщенія, получаемымъ изъ насыщенныхъ углеродистыхъ водородовъ, но можно для нѣкоторыхъ реакцій употреблять одни изъ нихъ вмѣсто другихъ. Г. Каванту добылъ, напр., обыкновенный (этиленовый) гликоль, употребляя бромистое производное бромистаго этила (C^2H^4Br, Br), вмѣсто бромистаго этилена.

---

*) Бромистый этиленъ добываютъ прямымъ синтезомъ, пропуская этиленъ и въ бромъ, пока тотъ не обезцвѣтится. Полученную жидкость сушатъ и перегоняютъ, тогда получается безцвѣтная жидкость, имѣющая ароматическій запахъ и сладковатый вкусъ.

Второй способъ. — Нагрѣваютъ двухатомный углеродистый водородъ съ хлорноватистою кислотою. Оба тѣла вступаютъ въ непосредственное соединеніе, превращаясь въ первый хлоръ-ангидритъ гликоля. Первый хлоръ-ангидритъ гликоля превращается, при дѣйствіи уксусносеребряной соли, въ одноуксусный эѳиръ, который, при обмыливаніи ѣдкимъ кали, даетъ гликоль:

1) $$C^2H^{4''} + \left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right|O = \left.\begin{matrix}C^2H^4\\H\\Cl\end{matrix}\right|O$$

этиленъ. — хлорноватистая кислота. — первый хлоръ-ангидритъ гликоля.

2) $$\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\H\\Cl\end{matrix}\right|O + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Ag\end{matrix}\right|O = \left.\begin{matrix}Ag\\Cl\end{matrix}\right| + \left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O^2$$

первый хлоръ-ангидритъ гликоля. — уксусносеребряная соль. — хлористое серебро. — одноуксусный гликоль.

3) $$\left.\begin{matrix}C^2H^4\\C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right|O = \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right|O + \left.\begin{matrix}C^2H^4\\H^2\end{matrix}\right|O^2.$$

одноуксусный гликоль. — ѣдкое кали. — уксуснокаліевая соль. — этиленовый гликоль.

Свойства — Гликоли имѣютъ почти такія же свойства, какъ одноатомные спирты. Они отличаются отъ одноатомныхъ спиртовъ преимущественно тѣмъ, что вступаютъ въ двѣ реакціи, тогда какъ спирты одноатомные, при одинаковыхъ условіяхъ, способны только къ одной реакціи.

1) *Дѣйствіе окисляющихъ средствъ.* — Теряя 2 или 4 атома водорода, гликоли превращаются въ два различные алдегида. Если на мѣсто выдѣлившихся 2 или 4 атомовъ водорода вступаютъ въ реакцію 1 или 2 атома кислорода, то получаются кислоты:

$$2(C^2H^6O^2) + O^2 = 2H^2O + C^2H^4O^2$$

гликоль. — кислородъ. — вода. — первый алдегидъ.

$$C^2H^6O^2 + O^2 = 2H^2O + 2C^2H^1O^2$$

гликоль. — кислородъ. — второй алдегидъ.

$$C^2H^6O^2 + O^2 = H^2O + C^2H^4O^3$$

гликоль. — кислородъ. — вода. — гликолевая кислота.

$$C^2H^6O^2 + O^2 = H^2O + C^2H^2O^4$$

гликоль. — кислородъ. — вода. — щавелевая кислота.

По нынѣшнее время извѣстно только весьма небольшое число алдегидовъ гликолей, но весьма вѣроятно, что со временемъ откроютъ способы ихъ добыванія.

2) *Дѣйствіе веществъ, отличающихся сильнымъ сродствомъ къ водѣ.* — Они не превращаютъ гликолей въ углеродистые водороды, но ограничиваются выдѣленіемъ изъ нихъ одной частицы воды. Продуктъ этой реакціи не есть, впрочемъ, истинный ангидритъ гликоля, но изомеръ его.

3) *Дѣйствіе металловъ щелочей.* — Металлы щелочей дѣйствуютъ на гликоли точно такъ же, какъ на одноатомные спирты, т. е., они вытѣсняютъ типическій водородъ и вступаютъ на его мѣсто. При дѣйствіи натрія на этиленовый гликоль сперва образуется кристаллическое соединеніе $C^2H^5NaO^2$ (первое металлическое производное), а потомъ, при нагрѣваніи, аморфное вещество состава $C^2H^4Na^2O^2$ (второе металлическое производное).

Обрабатывая металлическія производныя гликолей іодъ-ангидритомъ одноатомнаго спирта, получаютъ спиртныя производныя гликолей:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^{4\prime\prime}\\K^2\end{matrix}\right\}O^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\I\end{matrix}\right\}\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}K\\I\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}C^2H^4\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}O^2$$

каліевое производное гликоля. іодистый этилъ. іодистый калій. діэтилъ гликоля.

4) *Точка кипѣнія гликолей.* Гликоли представляютъ замѣчательное явленіе пониженія точки кипѣнія, по мѣрѣ усложненія частицы. Это отступленіе отъ общаго правила прекращается, впрочемъ, амиловымъ гликолемъ. Въ гликоляхъ, слѣдующихъ за амиленовымъ, точка кипѣнія снова возвышается съ увеличеніемъ вѣса частицы.

			плотность при 0°	точка кипѣнія.
Этиленовый гликоль . . .	$C^2H^6O^2$	$= \left.\begin{matrix}C^2H^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$	1,125	197,°5
Пропиленовый гликоль . .	$C^3H^8O^2$	$= \left.\begin{matrix}C^3H^6\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$	1,051	189°
Бутиленовый гликоль . . .	$C^4H^{10}O^2$	$= \left.\begin{matrix}C^4H^8\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$	1,048	184°
Амиленевый гликоль . . .	$C^5H^{12}O^2$	$= \left.\begin{matrix}C^5H^{12}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$	0,987	177°
Гексиленовый гликоль . . .	$C^6H^{14}O^2$	$= \left.\begin{matrix}C^6H^{12}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$	0,9669	207°
Октиленовый гликоль . . .	$C^8H^{18}O^2$	$= \left.\begin{matrix}C^8H^{16}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$	—	—

5) *Дѣйствіе кислотъ.* — Кислоты, содержащ. кислородъ, при нагрѣваніи съ гликолями, въ закрытыхъ сосудахъ, вступаютъ съ ними въ реакцію двойнаго разложенія, совершенно подобную дѣйствію ихъ на одноатомные спирты. Смотря по количеству взятой кислоты, можно произвести замѣщеніе одного только атома водорода кислотнымъ радикаломъ, или замѣщать оба атома водорода двумя атомами кислотнаго

радикала. Продуктъ первой реакцiи называютъ однокислотнымъ гликолемъ, а продуктъ второй реакцiи — гликолемъ двукислотнымъ (или среднимъ сложнымъ эѳиромъ гликоля). Два радикала, замѣщающiе водородъ въ гликоляхъ двукислотныхъ, могутъ принадлежать той же кислотѣ или двумъ различнымъ кислотамъ.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

гликоль. уксусная кислота. одноуксусный гликоль. вода.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^4H^7O\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\C^2H^3O\\C^4H^7O\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

одноуксусный гликоль. масляная кислота. маслянно-уксусный гликоль. вода.

Водородныя кислоты показываютъ такое же отношенiе къ гликолямъ, т. е. они соединяются съ ними съ выдѣленiемъ воды, или, говоря другими словами, група HO гликоля замѣщается радикаломъ водородной кислоты. Впрочемъ, этимъ путемъ возможно произвести замѣщенiе только одной частицы HO галоидами, другая же частица HO, заключающаяся въ гликолѣ, ими не вытѣсняется, какъ бы продолжительно ни было время реакцiи.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^2H^4\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$
$$Cl$$

гликоль. хлористый водородъ. первый хлоръ-ангидритъ гликоля. вода.

Чтобы добыть второй хлоръ-ангидритъ гликоля, т. е. чтобы произвести замѣщенiе и второй групны HO галоидомъ, слѣдуетъ обработать гликоль пятихлористымъ фосфоромъ:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + 2PCl^5 = 2PCl^3O + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\Cl^2\end{matrix}\right\}$$

гликоль. пяти-хлористый фосфоръ. хлоръ-окись фосфора. хлористый водородъ. хлористый этиленъ. (жидкость голландскихъ химиковъ).

Вторые галоидангидриты гликолей тожественны съ хлористыми, бромистыми и iодистыми соединенiями двухатомныхъ радикаловъ, добытыми путемъ синтеза.

6) *Дѣйствiе основанiй на сложные эѳиры и галоидангидриты гликолей.* — Сложные эѳиры гликолей, какъ одно, такъ и двукислотные,

обмыливаются основаніями точно такъ же, какъ сложные эѳиры одноатомныхъ спиртовъ. Галоидангидриты гликолей показываютъ, однако, къ основаніямъ другое отношеніе; изъ нихъ при дѣйствіи сильныхъ основаній выдѣляется одинъ атомъ хлористаго водорода, причемъ однокислотный гликоль превращается въ ангидритъ гликоля (обыкновенный эѳиръ его).

$$\left.\begin{matrix}C^2H^4\\H\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + C^2H^{4\prime\prime}O$$

первый хлоръ-ангидритъ гликоля. — ѣдкое кали. — хлористый калій. — вода. — окись этилена.

7) *Свойства ангидритовъ.* — Ангидриты, образующіеся отъ предъидущей реакціи, замѣчательны по своимъ свойствамъ.

α. Они соединяются съ водою, превращаясь снова въ гликоль:

$$C^2H^4O + H^2O = \left.\begin{matrix}C^2H^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$$

окись этилена. — вода. — гликоль.

β. Они прямо соединяются съ аммоніакомъ, образуя продукты, которые мы подробно изучимъ впослѣдствіи.

γ. Съ солями, растворенными въ водѣ, они вступаютъ въ реакцію двойнаго разложенія, на манеръ сильнаго основанія, образуя гидратъ металла и сложный эѳиръ или галоидангидритъ гликоля:

$$2C^2H^4O + \left.\begin{matrix}Mg\\Cl\end{matrix}\right\} + 2H^2O = \left.\begin{matrix}Mg\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^{4\prime\prime}\\H\\Cl\end{matrix}\right\}O\right)$$

окись этилена. — хлористый магній. — вода. — гидратъ магнія. — первый хлоръ-ангидритъ гликоля.

δ. Они соединяются съ кислотами и съ ангидритами кислотъ. Въ первомъ случаѣ образуется эѳиръ однокислотный, а во второмъ случаѣ — эѳиръ двукислотный.

$$C^2H^4O + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^{4\prime\prime}\\C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O^2$$

окись этилена. — уксусная кислота. — одноуксусный гликоль.

$$C^2H^4O + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^{4\prime\prime}\\C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O$$

окись этилена. — уксусный ангидритъ. — двууксусный гликоль.

ε. Они также соединяются съ водородомъ, in statu nascenti, превращаясь въ одноатомные спирты того же ряда:

$$C^2H^4O + H^2 = C^2H^6O$$

окись этилена. водородъ. обыкновенный спиртъ.

Превращеніе гликоля въ соотвѣтствующій спиртъ можетъ быть, кромѣ того, произведено при помощи перваго хлоръ-ангидрита. Это соединеніе, при дѣйствіи водороднаго газа, прямо вымѣниваютъ заключающійся въ немъ хлоръ на водородъ (см. пятый способъ добыванія спиртовъ).

ε. Ангидриты гликолей прямо соединяются съ двумя атомами брома, удвоивая частицу. Продуктъ этой реакціи есть тѣло кристаллическое, которое при обрабатываніи ртутью образуетъ $(C^2H^4O)^2$, т. е. удвоенную частицу первоначальнаго ангидрита.

$$2C^2H^4O + \left.\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^2H^4O\\C^2H^4O\end{matrix}\right\}Br^2$$

окись этилена. бромъ. бромистая окись этилена.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^4O\\C^2H^4O\end{matrix}\right\}Br^2 + Hg'' = \left.\begin{matrix}Hg''\\Br^2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^2H^4O\\C^2H^4O\end{matrix}\right\}$$

бромистая окись этилена. ртуть. бромистая ртуть. двуокись этилена.

Всѣ эти свойства были замѣчены однако только на ангидритѣ обыкновеннаго (этиленоваго) гликоля; ангидриты же остальныхъ гликолей, хотя и открыты, но недостаточно изслѣдованы. — Изъ сдѣланныхъ уже наблюденій слѣдуетъ, что они, повидимому, становятся менѣе способными вступать въ соединенія, по мѣрѣ усложненія частицы. Окись амилена, напр., по наблюденіямъ г. Бауера, не соединяется съ водою для образованія амиленоваго (амиловаго) гликоля.

Сгущенные гликоли. Въ минеральной химіи мы видѣли, что соединенія, относимыя къ типу воды, и содержащія нѣсколько атомовъ типическаго водорода, выдѣляютъ при каждомъ присоединеніи частицы многоатомнаго тѣла, одну частицу H^2O.

Фактъ этотъ, примѣры котораго мы видѣли при изученіи кислотъ сѣрной и фосфорной, былъ открытъ при изученіи гликолей, на которыхъ онъ проявляется съ полною отчетливостью.

Сгущенные гликоли могутъ быть приняты за производныя отъ типа воды, болѣе и болѣе сгущеннаго, въ которомъ два атома водорода остаются типическими, между тѣмъ какъ всѣ остальные атомы этого элемента замѣщены радикалами гликолей. Въ нынѣшнее время извѣстны пять продуктовъ сгущенія, происходящихъ отъ обыкновеннаго гликоля. Формулы этихъ соединеній нижеслѣдующія:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 \quad \left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\C^2H^{4''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^3 \quad \left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\C^2H^{4''}\\C^2H^{4''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^4 \quad \left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\C^2H^{4''}\\C^2H^{4''}\\C^2H^{4''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^5 \quad \left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\C^2H^{4''}\\C^2H^{4''}\\C^2H^{4''}\\C^2H^{4''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^6 \quad \left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\C^2H^{4''}\\C^2H^{4''}\\C^2H^{4''}\\C^2H^{4''}\\C^2H^{4''}\end{matrix}\right\}O^7$$

гликоль обыкновенный. — двухэтиленовый гликоль. — трехэтиленовый гликоль. — четырехэтиленовый гликоль. — пяти-этиленовый гликоль. — шести-этиленовый гликоль.

Добываніе сгущенныхъ гликолей.—Эти соединенія были добыты тремя различными способами.

Первый способъ. Нагрѣваютъ бромистый этиленъ или первый бромангидритъ гликоля съ гликолемъ, производя операцію въ запаянныхъ трубкахъ. Бромистый этиленъ, приходя въ прикосновеніе съ гликолемъ, превращается въ первый бромагидритъ:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\Br^2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 = 2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\H\end{matrix}\right\}O \atop Br\right)$$

бромистый этиленъ. — гликоль. — первый бромангидритъ гликоля.

Образовавшійся первый бромангидритъ вступаетъ съ остальною частью гликоля въ реакцію двойнаго разложенія; образуется сгущенный гликоль и бромистоводородный газъ:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\H\end{matrix}\right\}O \atop Br + \left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\C^2H^{4''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^3 + \left.\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\right\}$$

первый бромангидритъ гликоля. — гликоль. — двухэтиленовый гликоль. — бромистый водородъ.

Бромистый водородъ дѣйствуетъ на другую часть гликоля, возстановляя первый бромангидритъ, который приводитъ сгущенный гликоль въ болѣе высокую степень сгущенія:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\C^2H^{4''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^3 + \left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\H\end{matrix}\right\}O \atop Br = \left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\C^2H^{4''}\\C^2H^{4''}\\H\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\right\}$$

двухэтиленовый гликоль. — первый бромангидритъ гликоля. — трехэтиленовый гликоль. — бромистый водородъ.

Реакція продолжается, если есть еще свободный гликоль; и невозможно, въ нынѣшнее время, опредѣлить предѣлъ сгущенія.

Второй способъ. — Нагрѣваютъ гликоль съ ангидритомъ его въ продолженіе двухъ недѣль. Продуктъ сгущенія въ этомъ случаѣ образуется прямымъ синтезомъ:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + nC^2H^4O = \left.\begin{matrix}C^2H^{4''n+1}\\H^2\end{matrix}\right\}O^{n+2}$$

гликоль. ангидритъ гликоля.

Третій способъ. — Нагрѣваютъ окись этилена съ кислотою; сперва образуется сложный эѳиръ обыкновеннаго гликоля, который, впослѣдствіи, постепенно соединяется съ одною, двумя, тремя.... *n* частицами остальнаго ангидрита, превращаясь въ сложные эѳиры различныхъ сгущенныхъ гликолей. При обмыливаніи этихъ эѳировъ щелочью, изъ нихъ выдѣляются сгущенные гликоли.

Свойства. — Всѣ сгущенные гликоли содержатъ такое же число атомовъ типическаго водорода, какое заключается въ простомъ гликолѣ, отъ котораго они произошли, т. е. два атома. Они имѣютъ отправленіе двухатомныхъ спиртовъ, т. е. образуютъ одинъ ангидритъ и два ряда сложныхъ эѳировъ и галоидангидритовъ. Двуокись этилена можетъ быть принята за ангидритъ двуэтиленоваго гликоля:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 - H^2O = C^2H^4O$$

гликоль. вода. окись этилена.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\C^2H^{4''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^3 - H^2O = \left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\C^2H^{4''}\end{matrix}\right\}O^2$$

двухэтиленовый гликоль. вода. двуокись этилена.

2) Сгущенные гликоли, какъ и простые, могутъ вымѣнивать часть заключающагося въ нихъ водорода на кислородъ и превращаться при этомъ въ кислоты. Этимъ свойствомъ отличаются, впрочемъ, только гликоли: двухэтиленовый и трехэтиленовый. Въ обоихъ случаяхъ происходитъ замѣщеніе четырехъ атомовъ водорода двумя атомами кислорода.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\C^2H^{4''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^3 + 2\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right) = \left.\begin{matrix}C^2H^2O''\\C^2H^2O''\\H^2\end{matrix}\right\}O^3 + 2H^2O$$

двухэтиленовый гликоль. кислородъ. двугликолевая кислота. вода.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\C^2H^{4''}\\C^2H^{4''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^4 + 2\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right) = \left.\begin{matrix}C^2H^2O''\\C^2H^2O''\\C^2H^{4''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^4 + 2H^2O$$

трехэтиленовый гликоль. кислородъ. двугликольэтиленовая кислота. вода.

Эти факты указываютъ на то, что въ сгущенныхъ гликоляхъ, какъ и въ простыхъ, наибольшее количество кислорода, которое можетъ замѣщать водородъ, равно двумъ атомамъ.

По нынѣшнее время съ точностью извѣстны только шесть гликолей:

Гликоль обыкновенный или этиленовый	$\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$
„ пропиленовый	$\left.\begin{matrix}C^3H^{6''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$
„ бутиленовый	$\left.\begin{matrix}C^4H^{8''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$
„ амиленовый	$\left.\begin{matrix}C^5H^{10''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$
„ гексиленовый.	$\left.\begin{matrix}C^6H^{12''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$
„ октиленовый	$\left.\begin{matrix}C^8H^{16''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$

Кромѣ того, извѣстны два тѣла, имѣющія также составъ гексиленоваго гликоля $\left.\begin{matrix}C^6H^{12''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$. Одно изъ нихъ есть производное отъ аллила, а другое производное отъ ацетона и называется пинаконъ. Первое изъ этихъ тѣлъ есть простой изомеръ гексиленоваго гликоля; что же относится до пинакона, то о немъ ничего положительнаго сказать нельзя, потому что соединеніе это слишкомъ мало изслѣдовано. Пинаконъ есть тѣло кристаллизующееся, и содержащее въ такомъ случаѣ кристаллизаціонную воду.

Извѣстно еще одно тѣло, составъ котораго соотвѣтствуетъ формулѣ $C^{10}H^{20}O$. Оно приготовлено было при помощи децилена $C^{10}H^{20}$ по общему способу приготовленія низшихъ гликолей. Есть поводъ полагать, что ежели частица очень сложна, то гликоли становятся непостоянными, и что въ такомъ случаѣ возможно добыть только ангидриты ихъ. Тѣло $C^{10}H^{20}O$ дѣйствительно можетъ быть принято за ангидритъ дециленоваго гликоля:

$$\left.\begin{matrix}C^{10}H^{20''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 \quad - \quad H^2O \quad = \quad C^{10}H^{20}O$$

дециленовый гликоль (не извѣстенъ).	вода.	окись децилена.

Гликоль метиленовый $\left.\begin{matrix}CH^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$ не можетъ существовать въ свободномъ состояніи, вслѣдствіе недостаточнаго постоянства частицы. Если обрабатывать іодистый метиленъ CH^2I^2 уксусносеребряною солью, то образуется двукислотный эѳиръ этого тѣла, который, при омыливаніи, не превращается, однако, въ метиленовый гликоль.

При реакціи щавелевой соли серебра на іодистый метиленъ получается соединеніе, которое, повидимому, находится въ такомъ же

отношенiи къ неизвѣстной окиси метилена, въ какъ находится двуокись этилена къ окиси этилена. Это соединенiе получило названiе двуокиси метилена и выражается формулою $\left.\begin{matrix}CH^{2\prime\prime}\\CH^{2\prime\prime}\end{matrix}\right\}O^2$.

Iодистый метиленъ, необходимый для этихъ опытовъ, добывается не чрезъ соединенiе iода съ метиленомъ, тѣломъ не существующимъ въ свободномъ состоянiи, но получается при весьма сложной реакцiи iода на этиловый натрiй.

Чистый обыкновенный гликоль есть безцвѣтная, иенахучая жидкость, которая, по физическимъ свойствамъ, занимаетъ средину между обыкновеннымъ спиртомъ и глицериномъ. Названiе гликоля составлено изъ начала и конца словъ: глицеринъ и алкоолъ. Гликоль менѣе густъ и менѣе вязокъ, чѣмъ глицеринъ, но не столь подвиженъ, какъ спиртъ. Вкусъ гликоля сладковато-жгучiй, т. е. среднiй между сладкимъ глицериномъ и жгучимъ спиртомъ. Остальные гликоли суть густыя, малоподвижныя жидкости, растворимыя въ водѣ, спиртѣ и эөирѣ.

Анисовый спиртъ. — Въ сѣменахъ аниса, укропа, эстрагона заключается летучее эөирное масло, составъ котораго соотвѣтствуетъ формулѣ $C^{10}H^{12}O$. Оно при окисленiи даетъ соединенiе состава $C^8H^8O^2$, какъ видно изъ уравненiя:

$$\underset{\text{анисовое масло.}}{C^{10}H^{12}O} + \underset{\text{кислородъ.}}{3\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right)} = \underset{\text{анисовый алдегидъ.}}{C^8H^8O^2} + \underset{\text{щавелевая кислота.}}{C^2H^2O^4} + \underset{\text{вода.}}{H^2O}$$

Г. Каниццаро подвергнулъ этотъ продуктъ, который есть истинный алдегидъ, дѣйствiю спиртоваго раствора ѣдкаго кали и превратилъ его въ спиртъ, названный имъ анисовымъ. Спиртъ этотъ соотвѣтствуетъ формулѣ:

$$C^8H^{10}O^2.$$

Этотъ спиртъ, хотя и содержитъ два атома кислорода, какъ гликоли, показываетъ, однако, при разнообразнѣйшихъ реакцiяхъ, характеръ одноатомнаго спирта. Но, при всемъ томъ, весьма вѣроятно, что соединенiе это есть не что иное, какъ одпометиловый эөиръ неизвѣстнаго бензиловаго гликоля:

$$\underset{\text{анисовый спиртъ.}}{C^8H^{10}O^2} = \underset{\text{однометиловый бензилгликоль.}}{\left.\begin{matrix}C^7H^{6\prime\prime}\\CH^3\\H\end{matrix}\right\}O^2}$$

Этою гипотезою отлично объясняется, почему анисовый спиртъ, содержащiй одинъ только атомъ типическаго водорода, можетъ образовать только одинъ рядъ эөировъ.

Дѣйствіе многоатомныхъ кислотъ на гликоли. — При дѣйствіи многоатомныхъ кислотъ на гликоли выдѣляется вода и образуются кислотныя соединенія, представляющія собою сгущенные гликоли, въ которыхъ одинъ или нѣсколько углеводородныхъ радикаловъ замѣщены однимъ или нѣсколькими кислотными радикалами. При болѣе возвышенной температурѣ, изъ этихъ соединеній можетъ выдѣляться еще нѣкоторое количество воды, при чемъ они превращаются въ ангидриты, которые, въ нѣкоторыхъ случаяхъ, суть средніе эѳиры гликолей,

$$\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^4H^4O^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\C^4H^4O^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^3 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

гликоль. янтарная кислота. янтарноэтиленовая кислота. вода.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\C^4H^4O^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^3 = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\C^4H^4O^{2''}\end{matrix}\right\}O^4$$

янтарноэтиленовая кислота. вода. янтарный гликоль.

Спирты трехатомные, или глицерины.

Хотя весьма вѣроятно, что каждому одноатомному спирту соотвѣтствуетъ одинъ гликоль и одинъ глицеринъ, но въ нынѣшнее время извѣстны только два глицерина. Одинъ изъ нихъ есть пропиловый глицеринъ $\left.\begin{matrix}C^3H^{5'''}\\H^3\end{matrix}\right\}O^3$, а другой амиловый глицеринъ $\left.\begin{matrix}C^5H^{9'''}\\H^3\end{matrix}\right\}O^3$. Кромѣ того, г. Вюрцу удалось добыть соединеніе $\left.\begin{matrix}C^6H^{14'''}\\(C^2H^3O)^3\end{matrix}\right\}O^3$, изъ котораго путемъ обмыливанія, быть можетъ, удастся получить гексиловый глицеринъ $\left.\begin{matrix}C^6H^{14'''}\\H^3\end{matrix}\right\}O^3$.

Такъ какъ амиловый глицеринъ мало изслѣдованъ, то мы ограничимся здѣсь изученіемъ важнѣйшихъ свойствъ обыкновеннаго или пропиловаго глицерина.

Трехатомные спирты суть производныя отъ утроенной частицы воды, въ которой три атома водорода замѣщены однимъ атомомъ трехатомнаго углеводороднаго радикала.

Добываніе. — Обыкновенный глицеринъ получается, путемъ обмыливанія, изъ жирныхъ веществъ, которыя суть не что иное, какъ сложные эѳиры этого спирта. Чтобы добыть его въ чистомъ видѣ, производятъ обмыливаніе при посредствѣ глета и воды. При этомъ образуется нерастворимая соль свинца, а глицеринъ переходитъ въ сво-

бодное состояніе и растворяется въ водѣ. Пропускаютъ чрезъ растворъ струю сѣрнистаго водорода, съ цѣлью выдѣлить изъ него послѣдніе слѣды свинца; жидкость потомъ процѣживаютъ и выпариваютъ. Тогда получается глицеринъ въ видѣ густой, нелетучей, безцвѣтной жидкости, съ сладкимъ вкусомъ *). Весьма чистый глицеринъ поступаетъ, въ послѣднее время, въ торговлю съ стеариноваго завода г. Price въ Лондонѣ. Его добываютъ на этомъ заводѣ путемъ разложенія жирныхъ веществъ, перегрѣтымъ водянымъ паромъ.

Не удалось по настоящее время добыть, синтетически, глицеринъ изъ элементовъ. Г. Вюрцъ получилъ глицеринъ изъ трехбромистаго аллила $C^3H^5Br^3$, обрабатывая его такимъ же образомъ, какъ обрабатываютъ двубромистый этиленъ, чтобы превратить его въ гликоль; но, къ сожалѣнію, трехбромистый аллилъ можетъ быть добытъ исключительно только изъ глицерина.

Амиловый глицеринъ дѣйствительно добытъ путемъ синтетическимъ. При дѣйствіи уксусносеребряной соли на бромистое производное двубромистаго амилена образуется двухуксусный эѳиръ бромистаго производнаго амиловаго гликоля. Послѣднее тѣло превращается при нагрѣваніи съ ѣдкимъ кали въ амиловый глицеринъ, при чемъ образуются бромистый калій и вода.

$$1)\quad \left.\begin{array}{r} C^5H^9Br'' \\ Br^2 \end{array}\right\} + 2\left(\left.\begin{array}{r} C^2H^3O \\ Ag \end{array}\right\} O\right) = 2\left(\left.\begin{array}{c} Ag \\ Br \end{array}\right\}\right) + \left.\begin{array}{c} C^5H^9Br'' \\ (C^2H^3O)^2 \end{array}\right\} O^2$$

Бромистое производное двубромистаго амилена. — Уксусносеребряная соль. — Бромистое серебро. — Бромистое производное двухуксуснаго амилгликоля.

$$2)\quad \left.\begin{array}{c} C^5H^9Br'' \\ (C^2H^3O)^2 \end{array}\right\} O^2 + 2\left(\left.\begin{array}{c} K \\ H \end{array}\right\} O\right) = 2\left(\left.\begin{array}{c} C^2H^3O \\ K \end{array}\right\} O\right) + \left.\begin{array}{c} C^5H^9Br \\ H^2 \end{array}\right\}'' O^2$$

Бромистое производное двухуксуснаго амилгликоля. — Ѣдкое кали. — Уксуснокаліевая соль. — Бромистое производное гликоля.

$$3)\quad \left.\begin{array}{c} C^5H^9Br'' \\ H^2 \end{array}\right\} O^2 + \left.\begin{array}{c} K \\ H \end{array}\right\} O = \left.\begin{array}{c} K \\ Br \end{array}\right\} + \left.\begin{array}{c} C^5H^9{}''' \\ H^3 \end{array}\right\} O^3$$

Бромистое производное гликоля. — Ѣдкое кали. — Бромистый калій. — Амиловый глицеринъ.

Свойства. — Трехатомные спирты, по свойствамъ, весьма похожи на спирты двухатомные. Различіе, главнымъ образомъ, заключается въ томъ, что гдѣ гликоли даютъ только два производныя, глицерины даютъ три.

1) *Дѣйствіе окисляющихъ средствъ.* — При дѣйствіи окисляющихъ средствъ на глицеринъ, образуются нѣсколько кислотъ. Одна изъ нихъ изслѣдована: она называется глицериновою кислотою и происходитъ чрезъ замѣщеніе H^2 однимъ атомомъ O:

*) Глицеринъ кипитъ при 267°—280°, но при этомъ частью разлагается, выдѣляя воду. Удѣльный вѣсъ его = 1,28.

$$\left.\begin{matrix}C^3H^{5'''}\\H^3\end{matrix}\right\}O^3 + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^3H^3O\\H^3\end{matrix}\right\}O^3 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

глицеринъ. кислородъ. глицериновая кислота. вода.

Вѣроятно, удастся получить другую кислоту, представляющую продуктъ замѣщенія четырехъ атомовъ водорода двумя атомами кислорода; сверхъ того, я полагаю, что въ глицеринахъ, содержащихъ много водорода, напримѣръ, въ амиловомъ глицеринѣ, можно будетъ замѣстить 6 атомовъ водорода 3 атомами кислорода. Алдегиды глицериновъ не извѣстны.

2) *Дѣйствіе веществъ, отличающихся сильнымъ сродствомъ къ водѣ.* — При нагрѣваніи глицерина съ фосфорнымъ ангидритомъ, выдѣляются элементы воды и перегоняется жидкость, извѣстная подъ названіемъ акролеина C^3H^4O.

$$C^3H^8O^3 = C^3H^4O + 2H^2O$$

глицеринъ. акролеинъ. вода.

Акролеинъ принадлежитъ къ классу алдегидовъ.

3) *Дѣйствіе металловъ щелочей.* — Если бросить въ чистый глицеринъ кусокъ металла натрія, то выдѣляется водородный газъ, и масса значительно густѣетъ. Реакція, впрочемъ, скоро останавливается. Очень вѣроятно, что если бы удалось сдѣлать массу, при помощи растворителя, болѣе жидкою, то возможно бы замѣстить одинъ, два или три атома типическаго водорода въ глицеринѣ однимъ, двумя или тремя атомами металла. Очевидно, что избранный растворитель самъ не долженъ измѣняться отъ металловъ щелочей.

4) *Дѣйствіе основаній.* — Основанія прямо соединяются съ глицериномъ, образуя тѣла, въ которыхъ глицеринъ играетъ роль кристаллизаціонной воды.

5) *Дѣйствіе одноатомныхъ кислотъ.* — При нагрѣваніи, въ запаянныхъ трубкахъ, смѣси глицерина и одноатомной кислоты, взятыхъ въ опредѣленныхъ количествахъ, два эти тѣла вступаютъ между собою въ реакцію двойнаго разложенія. При этомъ одинъ атомъ водорода въ глицеринѣ замѣщается однимъ атомомъ радикала кислоты, и образуется сложный однокислотный эѳиръ глицерина.

$$\left.\begin{matrix}C^3H^{5'''}\\H^3\end{matrix}\right\}O^3 + \left.\begin{matrix}C^7H^5O\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H^{5'''}\\C^7H^5O\\H^3\end{matrix}\right\}O^3 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

глицеринъ. бензойная кислота. одновензойный глицеринъ. вода.

Если однокислотный эѳиръ еще разъ нагрѣть съ опредѣленнымъ количествомъ той же кислоты или съ пропорціональнымъ количествомъ другой кислоты, то получаются эѳиры двукислотные, на основаніи реакціи, которая тожественна съ предъидущей:

$$\left.\begin{matrix} C^3H^{5'''} \\ H^2 \\ C^7H^5O \end{matrix}\right\} O^3 + \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C^3H^{5'''} \\ C^2H^3O \\ \\ H \end{matrix}\right\} O^3 + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O$$

одновензойный глицеринъ. уксусная кислота. уксусно-бензойный глицеринъ. вода.

При нагрѣваніи эѳировъ втораго порядка, въ третій разъ, съ новымъ количествомъ кислоты, получаются эѳиры, содержащіе три атома кислотнаго радикала

$$\left.\begin{matrix} C^3H^{5'''} \\ C^2H^3O \\ C^7H^5O \\ H \end{matrix}\right\} O^3 + \left.\begin{matrix} C^4H^7O \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C^3H^{5'''} \\ C^2H^3O \\ C^7H^5O \\ C^4H^7O \end{matrix}\right\} O^3 + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O$$

уксусновензойной глицеринъ. масляная кислота. уксусновензойно-масляный глицеринъ. вода.

Эѳиры трехкислотные могутъ быть нагрѣваемы съ новымъ количествомъ кислоты безконечно долго, не вступая болѣе въ реакцію двойнаго разложенія. Глицеринъ содержитъ, слѣдовательно, три атома типическаго (сочетательнаго) водорода.

При добываніи двухъ- или трехкислотныхъ эѳировъ должно, непремѣнно, повторять операцію нагрѣванія въ запаянныхъ трубкахъ нѣсколько разъ. Еслибъ мы вздумали приготовить двукислотный эѳиръ, прямымъ нагрѣваніемъ глицерина съ двойнымъ количествомъ кислоты, то реакція не удалась бы, потому что выдѣляющаяся, при реакціи, вода возстановляетъ глицеринъ изъ эѳира, и останавливаетъ, слѣдовательно, правильный ходъ операціи.

6) *Дѣйствіе одноатомныхъ спиртовъ.* — Одноатомные спирты на глицеринъ не дѣйствуютъ; но при нагрѣваніи бромангидритовъ ихъ съ растворомъ ѣдкаго кали въ глицеринѣ, происходитъ реакція замѣщенія одной части типическаго водорода въ глицеринѣ спиртнымъ радикаломъ. Мы впослѣдствіи познакомимся съ болѣе удобнымъ способомъ добыванія этихъ продуктовъ.

7) *Дѣйствіе хлористо и бромистоводородныхъ кислотъ.* — Эти кислоты вступаютъ съ глицериномъ въ реакцію двойнаго разложенія, при чемъ радикалъ ихъ вступаетъ на мѣсто группы НО, заключающейся въ глицеринѣ. Такъ какъ глицеринъ содержитъ три атома типическаго водорода и три атома кислорода, то онъ способенъ къ тремъ различнымъ реакціямъ замѣщенія этого рода. На самомъ же дѣлѣ, при дѣйствіи хлористаго или бромистаго водорода на глицеринъ, удается произвести только два продукта замѣщенія остатка НО хлоромъ или бромомъ.

При дѣйствіи іодистаго водорода на глицеринъ образуется не іод-

ангидритъ, какъ можно бы ожидать, но продуктъ сгущенія $C^6H^{11}IO^3$. Этотъ продуктъ можетъ быть принятъ за первый іодангидритъ перваго ангидрита двуглицерина:

$$\left.\begin{matrix} C^3H^{5'''} \\ C^3H^{5'''} \\ H^4 \end{matrix}\right\} O^5 \qquad \left.\begin{matrix} C^3H^{5'''} \\ C^3H^{5'''} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4 \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} C^3H^{5'''} \\ C^3H^{5'''} \\ H \end{matrix}\right\} O^3 \\ I} = C^6H^{11}IO^3$$

двуглицеринъ. — первый ангидритъ его. — 1-ый іодангидритъ этого ангидрита.

8) *Дѣйствіе хлористаго и бромистаго фосфора.* — Дѣйствуя на глицеринъ пятихлористымъ или пятибромистымъ фосфоромъ, мы также получимъ 1-ые и 2-ые хлорангидриты или бромангидриты; но реакція на этомъ не останавливается. Второй хлоръ - или бромангидриты превращаются, при помощи этихъ реактивовъ, въ 3-ьи хлоръ- или бромангидриты.

$$\left.\begin{matrix} C^3H^{5'''} \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ Cl^2 \end{matrix} + PCl^5 = PCl^3O + \left.\begin{matrix} C^3H^{5'''} \\ Cl^3 \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

2-ой хлорангидритъ глицерина. — пятихлористый фосфоръ. — хлоръ-окись фосфора. — 3-ій хлорангидритъ глицерина. — хлористый водородъ.

Нѣкоторые изъ сложныхъ эѳировъ глицерина (глицериды) существуютъ въ природѣ и называются жирами (растительнаго или животнаго происхожденія). Жиры суть глицериды, содержащіе три атома одноатомной кислоты (съ высокимъ вѣсомъ частицы), каковы: кислоты олеиновая, стеариновая, маргариновая, пальмитиновая и т. д. Естественные жиры совершенно тожественны искусственнымъ жирамъ (сложнымъ эѳирамъ), добытымъ г. Бертело.

9) *Дѣйствіе іодистаго фосфора.* — Іодистый фосфоръ реагируетъ на глицеринъ различно отъ хлористаго или бромистаго фосфора. При этомъ іодъ переходитъ въ свободное состояніе и образуется іодангидритъ одноатомнаго ненасыщеннаго спирта, заключающаго тотъ же радикалъ (C^3H^5), какъ и глицеринъ. Составъ этого іодангидрита соотвѣтствуетъ, слѣдовательно формулѣ C^3H^5I; онъ называется іодистымъ алиломъ, а соотвѣтствующій ему спиртъ получилъ названіе алиловаго, потому что луковичное масло состоитъ изъ соединенія этого радикала съ сѣрою $(C^3H^5)^2S$.

При нагрѣваніи со смѣсью ртути съ хлористо-водородною кислотою, іодистый алилъ превращается въ пропиленъ, вымѣнивая свой атомъ іода на одинъ атомъ водорода:

$$2C^3H^5I + \left(\left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}\right) + 2Hg'' = \left.\begin{matrix} Hg'' \\ I^2 \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} Hg'' \\ Cl^2 \end{matrix}\right\} + 2C^3H^6$$

іодистый алилъ. — хлористый водородъ. — ртуть. — іодная ртуть. — хлорная ртуть. — пропиленъ.

Съ щавелевосеребряною солью іодистый алилъ вступаетъ въ реакцію двойнаго разложенія, изображенную въ уравненіи:

$$2\left(\begin{matrix}C^3H^5\\ I\end{matrix}\right\}\Bigg) + \begin{matrix}C^2O^{2\prime\prime}\\ Ag^2\end{matrix}\Big\}O^2 = \begin{matrix}C^2O^{2\prime\prime}\\ (C^3H^5)^2\end{matrix}\Big\}O^2 + 2\left(\begin{matrix}Ag\\ I\end{matrix}\right\}\Bigg)$$

іодистый алилъ. — щавелевосеребряная соль. — щавелевый алилъ. — іодистое серебро.

При дѣйствіи сухаго аммоніака на щавелевый алилъ образуется оксамидъ и алиловый спиртъ.

$$\begin{matrix}C^2O^{2\prime\prime}\\ (C^3H^5)^2\end{matrix}\Big\}O^2 + 2NH^3 = \begin{matrix}C^2O^{2\prime\prime}\\ H^2\\ H^2\end{matrix}\Bigg\}N^2 + \begin{matrix}C^3H^5\\ H\end{matrix}\Big\}O$$

щавелевый алилъ. — аммоніакъ. — оксамидъ. — алиловый спиртъ.

Алиловый спиртъ имѣетъ видъ легкоподвижной жидкости съ острымъ запахомъ. Онъ смѣшивается съ водою, спиртомъ и эфиромъ; горитъ яркимъ пламенемъ и кипитъ при 100°.

Бромъ вытѣсняетъ изъ іодистаго алила іодъ и превращаетъ его въ трехбромистый алилъ $C^3H^5Br^3$. При помощи трехбромистаго алила г. Вюрцъ воспроизвелъ глицеринъ.

Глюсиды. — При обрабатываніи 2-го хлорангидрита глицерина ѣдкимъ кали, выдѣляется изъ него одна частица хлористаго водорода и образуется продуктъ, названный г. Бертело эпихлоргидриномъ *). Г. Ребуль доказалъ, что это тѣло есть хлорангидритъ неизвѣстнаго глицеринового перваго ангидрита, играющаго роль спирта. Этому неизвѣстному ангидриту дано имъ названіе глюсида.

$$\begin{matrix}C^3H^{5\prime\prime\prime}\\ H^3\end{matrix}\Big\}O^3 \qquad \begin{matrix}C^3H^{5\prime\prime\prime}\\ H\end{matrix}\Big\}O^2 \qquad \begin{matrix}C^3H^5\\ \\ Cl\end{matrix}\Big\}O = C^3H^5OCl$$

глицеринъ. — глюсидъ. — хлорангидритъ глюсида.

Реакція образованія хлорангидрита глюсида изображена въ уравненіи:

$$\begin{matrix}C^3H^{5\prime\prime\prime}\\ H\\ Cl^2\end{matrix}\Big\}O + \begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\Big\}O = C^3H^5OCl + \begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\Big\} + \begin{matrix}K\\ Cl\end{matrix}\Big\}$$

2-ой хлорангидритъ глицерина (двухлоргидринъ). — ѣдкое кали. — хлорангидритъ глюсида. (эпихлоргидринъ) — вода. — хлористый калій.

Замѣняя двухлоргидринъ двубромгидриномъ получимъ бромангидритъ глюсида, C^3H^5BrO.

Галоидангидриты глюсида суть тѣла ненасыщенныя, потому что образованіе ихъ сопровождается выдѣленіемъ хлористаго или броми-

*) Эпихлоргидринъ есть подвижная жидкость, запахомъ напоминающая хлороформъ. Она кипитъ при 118°—119° и легко растворяется въ спиртѣ и эфирѣ.

стаго водорода. Будучи ненасыщенными они легко вступаютъ въ реакціи прямаго соединенія.

Дѣйствіе кислотъ: хлористо, бромисто и іодистоводородной. — Эти кислоты прямо соединяются съ хлорангидритомъ глюсида, образуя галоидангидритъ глицерина, содержащій въ себѣ два галоидныхъ радикала, тожественныхъ или различныхъ.

$$C^3H^5OCl + HBr = C^3H^6BrClO$$

хлорангидритъ глюсида. бромистый водородъ. хлоробромангидритъ глицерина.

При нагрѣваніи съ сухимъ іодистымъ каліемъ хлорангидритъ глюсида превращается въ іодангидритъ глюсида.

$$C^3H^6ClO + \left.\begin{matrix}K\\I\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + C^3H^5IO$$

хлорангидритъ глюсида. іодистый калій. хлористый калій. іодангидритъ глюсида.

При соединеніи этого тѣла съ іодистоводородною кислотою образуется второй іодангидритъ глицерина, соединеніе, которое можетъ быть добыто только этимъ способомъ. Галоидангидриты глицерина, добытые изъ эпихлоргидрина или эпибромгидрина, превращаются, при дѣйствіи ѣдкаго кали, въ глицеринъ.

Дѣйствіе кислотъ. — Кислородныя кислоты соединяются съ эпихлоргидриномъ при нагрѣваніи. При этомъ образуется сложный эѳиръ, какъ видно изъ уравненія:

$$C^3H^5OCl + C^2H^4O^2 = C^3H^9ClO^3 = \left.\begin{matrix}C^3H^{5'''}\\C^2H^3O\\H\\Cl\end{matrix}\right| O^2$$

эпихлоргидринъ. уксусная кислота. ацетохлоргидринъ глицерина.

Дѣйствіе спиртовъ. — Спирты прямо соединяются съ эпихлоргидриномъ или съ эпибромгидриномъ, образуя смѣшанные эѳиры:

$$C^3H^5OCl + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^3H^{5'''}\\C^2H^5\\H\\Cl\end{matrix}\right| O^2$$

эпихлоргидринъ. спиртъ. этилъ-хлоргидринъ.

При дѣйствіи щелочей, послѣднія тѣла теряютъ одну частицу хлористаго или бромистаго водорода, превращаясь въ спиртной эѳиръ глюсида:

$$\left.\begin{matrix}C^3H^{5'''}\\C^2H^5\\H\\Cl\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^3H^{5'''}\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}$$

этилъ-хлоргидринъ. ѣдкое кали. этиловый глюсидъ. вода. хлористый калій.

Эти новые продукты, въ свою очередь, снова могутъ соединяться со спиртами, образуя глицериновые эеиры, содержащіе два атома спиртнаго (одноатомнаго) радикала:

$$\left.\begin{matrix} C^3H^{5'''} \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C^3H^{5'''} \\ (C^2H^5)^2 \\ H \end{matrix}\right\} O^3$$

этиловый глюсидъ. спиртъ. двухэтиловый глицеринъ.

Дѣйствіе воды. — Вода прямо соединяется съ эпихлоргидриномъ, образуя одинохлоргидринъ глицерина:

$$C^3H^5ClO + H^2O = \left.\begin{matrix} C^3H^{5'''} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2 \\ Cl$$

эпихлоргидринъ. вода. однохлоргидринъ.

Изъ всѣхъ предъидущихъ реакцій явствуетъ, что глицерину соотвѣтствуетъ первый ангидритъ, отличающійся отъ него, по составу на H^2O. Тогда какъ глицеринъ есть спиртъ трехатомный, первый ангидритъ его показываетъ отправленіе одноатомнаго ненасыщеннаго спирта. Всѣ производныя его стремятся достигнуть предѣла насыщенія, т. е. стремятся превратиться въ глицеринъ или производныя его.

Г. Бертело, и послѣ него г. Ребулъ, уподобили эпихлоргидрину другое тѣло $C^3H^4Cl^2$, добытое при дѣйствіи ѣдкаго кали на трихлоргидринъ $C^3H^5Cl^3$. Хотя это тѣло, отличающееся отъ трихлоргидрина только на одну частицу HCl, можетъ возвратиться въ первобытное состояніе, соединяясь съ хлористымъ водородомъ, но при всемъ томъ неудобно относить его къ групѣ глицерина.

То же относится къ тѣлу, описанному г. Бертело, подъ названіемъ гемибромгидрина, составъ котораго изображается формулою:

$$C^6H^9BrO^2.$$

Сгущенные глицерины (полиглицерины). — Два, три, *n* атомовъ глицерина могутъ соединяться между собою для образованія одной частицы, выдѣляя при этомъ одну, двѣ, *n* — 1 частицъ воды. Соединенія, образующіяся этимъ путемъ, содержатъ бóльшее число атомовъ типическаго водорода, чѣмъ тѣла, изъ которыхъ они образовались. Они, слѣдовательно, составляютъ спирты съ увеличенною атомностью:

$$\left.\begin{matrix} C^3H^{5'''} \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^3 + \left.\begin{matrix} C^3H^{5'''} \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^3 = \left.\begin{matrix} C^3H^{5'''} \\ C^3H^{5'''} \\ H^4 \end{matrix}\right\} O^5 + H^2O$$

глицеринъ. глицеринъ. двуглицеринъ.

$$\left.\begin{matrix}C^3H^{5'''}\\C^3H^{5'''}\\H^4\end{matrix}\right\}O^5 + \left.\begin{matrix}C^3H^{5'''}\\H^3\end{matrix}\right\}O^3 = \left.\begin{matrix}(C^3H^{5'''})^3\\H^5\end{matrix}\right\}O^7 + H^2O$$

двуглицеринъ. глицеринъ. триглицеринъ. вода.

Добываніе. — По нынѣшнее время извѣстенъ только одинъ способъ добыванія этихъ тѣлъ; онъ заключается въ нагрѣваніи одно- или двухлоргидрина съ глицериномъ. Двухлоргидринъ первоначально превращается въ однохлоргидринъ, который дѣйствуетъ на глицеринъ и производитъ сгущенный многоатомный спиртъ. Эта реакція тожественна съ реакціею образованія сгущеннаго гликоля при дѣйствіи бромистаго этилена на простой гликоль:

$$\left.\begin{matrix}C^3H^{5'''}\\H\end{matrix}\right|O \atop Cl^2 + \left.\begin{matrix}C^3H^{5'''}\\H^3\end{matrix}\right|O^3 = 2\left(\left.\begin{matrix}C^3H^{5'''}\\H^2\end{matrix}\right|O^2 \atop Cl\right)$$

двухлоргидринъ. глицеринъ. однохлоргидринъ.

$$\left.\begin{matrix}C^3H^{5'''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 \atop Cl + \left.\begin{matrix}C^3H^{5'''}\\H^3\end{matrix}\right\}O^3 = \left.\begin{matrix}C^3H^{5'''}\\C^3H^{5'''}\\H^4\end{matrix}\right\}O^5 + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

однохлоргидринъ. глицеринъ. диглицеринъ.

Выдѣляющаяся при этомъ хлористоводородная кислота превращаетъ новую порцію глицерина въ однохлоргидринъ, который, дѣйствуя въ свою очередь на диглицеринъ, образуетъ изъ него триглицеринъ и т. д.

Полиглицериновые спирты могутъ быть отдѣлены другъ отъ друга дробною перегонкою въ безвоздушномъ пространствѣ.

Свойства. — Свойства полиглицериновыхъ спиртовъ мало изслѣдованы; не подлежитъ, однако, никакому сомнѣнію, что они суть истинные спирты, способные къ образованію эѳировъ. Въ самомъ дѣлѣ, во время операціи приготовленія ихъ получаются, кромѣ полиглицериновыхъ спиртовъ, также ихъ одно- и двухлоргидрины. Подъ вліяніемъ ѣдкаго кали однохлоргидринъ полиглицерина теряетъ хлористый водородъ, превращаясь въ первый ангидритъ его.

$$\left.\begin{matrix}C^3H^{5'''}\\C^3H^{5'''}\\H^3\end{matrix}\right|O^4 \atop Cl + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right|O = \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right| + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right|O + \left.\begin{matrix}C^3H^{5'''}\\C^3H^{5'''}\\H^2\end{matrix}\right|O^4$$

однохлоргидринъ диглицерина. ѣдкое кали. хлористый калій. вода. 1-й ангидритъ диглицерина.

Мы уже видѣли, что аномальный іодгидринъ г. Бертело есть іодангидритъ этого ангидрита, имѣющаго отправленія спиртовъ. При дѣйствіи ѣдкаго кали на этотъ іодгидринъ, изъ него выдѣляется IH и

образуется окись глицерина $\left.\begin{matrix}C^3H^{5'''}\\C^3H^{5'''}\end{matrix}\right\}O^3$, принимаемая за второй ангидритъ диглицерина.

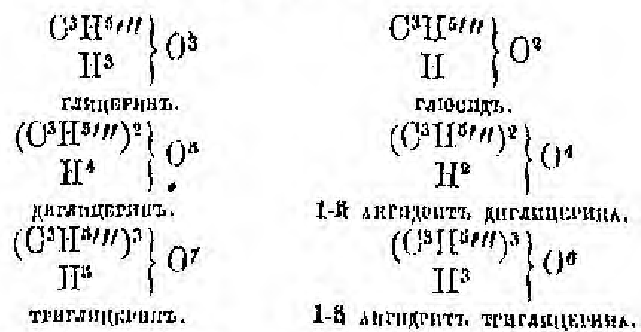
Слѣдовательно, всякому сгущенному гликолю соотвѣтствуетъ одинъ ангидритъ, такъ какъ эти спирты двухатомны; всякому же глицерину, какъ это и должно было предположить, соотвѣтствуютъ нѣсколько ангидритовъ.

Замѣчательно, что въ гликоляхъ, какъ и въ глицеринахъ, первые ангидриты, какъ простыхъ, такъ и сгущенныхъ спиртовъ, полимерны между собою.

гликоли.

$\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$ гликоль.	C^2H^4O ангидритъ гликоля.
$\left.\begin{matrix}(C^2H^{4''})^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^3$ диэтиленовый гликоль.	$(C^2H^{4''})^2O^2$ ангидритъ диэтиленоваго гликоля.
$\left.\begin{matrix}(C^2H^{4''})^3\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$ три-этиленовый гликоль.	$(C^2H^{4''})^3O^3$ три-этиленовый ангидритъ.

глицерины.



$\left.\begin{matrix}C^3H^{5'''}\\H^3\end{matrix}\right\}O^3$ глицеринъ.	$\left.\begin{matrix}C^3H^{5'''}\\H\end{matrix}\right\}O^2$ глюсидъ.
$\left.\begin{matrix}(C^3H^{5'''})^2\\H^4\end{matrix}\right\}O^5$ диглицеринъ.	$\left.\begin{matrix}(C^3H^{5'''})^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$ 1-й ангидритъ диглицерина.
$\left.\begin{matrix}(C^3H^{5'''})^3\\H^5\end{matrix}\right\}O^7$ триглицеринъ.	$\left.\begin{matrix}(C^3H^{5'''})^3\\H^3\end{matrix}\right\}O^6$ 1-й ангидритъ триглицерина.

Изучая фосфорную кислоту, мы видѣли, что она, при извѣстныхъ условіяхъ, можетъ превращаться въ соединенія сгущенныя, и что каждому изъ этихъ соединеній соотвѣтствуетъ свой первый ангидритъ, полимерный первому ангидриту фосфорной кислоты. Открытіе сгущенныхъ гликолей и глицериновъ бросило свѣтъ на эти соединенія минеральной природы, изученіе которыхъ требовало много труда, и внутреннее строеніе которыхъ могло быть опредѣлено только чрезъ аналогію.

Номенклатура. — Названія сложныхъ эѳировъ глицерина составляются изъ названія кислоты, къ которому прибавляютъ окончаніе инъ, напр., соединенія уксусной кислоты съ глицериномъ называютъ: одноацетинъ, двуацетинъ и три-ацетинъ.

Сложные глицериновые эѳиры многоосновныхъ кислотъ.— При дѣйствіи глицерина на многоосновную кислоту, эти два тѣла соединяются между собою, съ выдѣленіемъ воды. Тѣла, происходящія отъ этой реакціи, принадлежатъ къ типамъ болѣе сгущеннымъ, чѣмъ каждое изъ тѣлъ, изъ которыхъ они образовались, и имѣютъ свойства кислотъ.

Спирты четырехатомные.

Въ настоящее время извѣстенъ только одинъ четырехатомный спиртъ, это — эритритъ (фицитъ), извлекаемый изъ одноклѣтнаго водоросля Protococcus vulgaris или чрезъ разложеніе вещества (эритрина), находящагося въ лишаѣ Roccella Montagnei. Эритритъ получается изъ этихъ веществъ въ видѣ крупныхъ, прозрачныхъ, сладкихъ кристалловъ, хорошо растворяющихся въ водѣ. Въ эѳирѣ эритритъ не растворяется, въ спиртѣ мало.

Истинная формула эритрита установлена была г. de Luynes, который основывалъ свой взглядъ на сдѣланномъ имъ наблюденіи, что эритритъ превращается, при дѣйствіи іодистаго водорода, въ тѣло, изомерное іодистому бутилу C^4H^9I. Это наблюденіе показываетъ, что эритритъ содержитъ 4 атома углерода и 10 атомовъ водорода.

$$\underset{\text{эритритъ.}}{C^4H^{10}O^4} + \underset{\text{іодистый водородъ.}}{7\left(\begin{matrix}H\\I\end{matrix}\right\}\Big)} = \underset{\text{вода.}}{4\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\Big)} + \underset{\text{іодистый бутилъ.}}{C^4H^9I} + \underset{\text{іодъ.}}{3\left(\begin{matrix}I\\I\end{matrix}\right\}\Big)}$$

Г. Бертело нашелъ, что эритритъ способенъ прямо соединяться съ кислотами, съ выдѣленіемъ воды, и образовать сложные эѳиры. Эта реакція эритрита вполнѣ аналогична реакціи остальныхъ спиртовъ.

Если взять въ разсужденіе, что въ спиртахъ различной атомности количество кислорода въ формулѣ спиртовъ увеличивается соразмѣрно съ атомностью, и что атомность спирта равна, слѣдовательно, числу атомовъ кислорода, въ немъ заключающагося, то нѣтъ никакого сомнѣнія, что атомность эритрита равна 4. Эритритъ есть, слѣдовательно, четырехатомный спиртъ ряда, спиртъ и гликоль котораго извѣстны, между тѣмъ какъ глицеринъ, принадлежащій къ этому ряду, еще не открытъ.

$C^4H^{10}O$	$C^4H^{10}O^2$	$C^4H^{10}O^3$	$C^4H^{10}O^4$
бутиловый спиртъ.	бутиленовый гликоль.	бутиловый глицеринъ. (неизвѣстенъ).	эритритъ.

Подъ вліяніемъ платиновой черни эритритъ превращается въ кислоту, свойства которой еще не изслѣдованы.

Можетъ быть, что меконинъ $C^{10}H^{10}O^4$ также принадлежитъ къ четырехатомнымъ спиртамъ.

Пятиатомные спирты.

По нынѣшнее время нельзя съ достовѣрностью доказать существованіе пяти-атомныхъ спиртовъ. Есть, однако, два изомерныя соединенія: пинитъ и кверцитъ (жолудевый сахаръ), которыя, быть можетъ, принадлежатъ къ этому разряду спиртовъ.

Составъ этихъ тѣлъ выражается формулою $C^6H^{12}O^5$. Г. Бертело показалъ, что они имѣютъ отправленіе спиртовъ. Взявъ во вниманіе что они содержатъ пять атомовъ кислорода, есть поводъ предполагать, что кверцитъ и пинитъ суть спирты пяти-атомные.

Должно, однако, замѣтить, что, допустивъ справедливость нашего предположенія, можно смотрѣть на пинитъ и кверцитъ, какъ на спирты насыщенные или ненасыщенные, изологическіе неизвѣстному спирту $C^6H^{14}O^5$. Но ежели спиртъ такого состава подвергнуть дѣйствію окисляющихъ средствъ, то онъ долженъ превратиться въ первый алдегидъ $C^6H^{12}O^5$.

Извѣстно, что изъ каждаго спирта можетъ, при опредѣленныхъ условіяхъ, образоваться такое число алдегидовъ, которое равно цифрѣ атомности его, и что только послѣдній изъ алдегидовъ, т. е. тотъ, который содержитъ наименьшее количество водорода, вполнѣ потратилъ отправленіе спиртовъ. Остальные алдегиды имѣютъ, по всей вѣроятности, въ то же время, свойства спиртовъ и свойства алдегидовъ; свойства спиртовъ преобладаютъ въ первыхъ продуктахъ окисленія, свойства алдегидовъ въ послѣднихъ продуктахъ его.

Если бы удалось добыть первый алдегидъ $C^6H^{12}O^5$ неизвѣстнаго пяти-атомнаго спирта $C^6H^{14}O^5$, то этотъ алдегидъ будетъ, до нѣкоторой степени, имѣть свойства четырехатомнаго спирта.

Есть ли пинитъ, дѣйствительно, первый алдегидъ неизвѣстнаго спирта $C^6H^{14}O^5$, или есть онъ спиртъ изологическій этому алдегиду? Въ нынѣшнее время невозможно разрѣшить этотъ вопросъ. Если пинитъ и кверцитъ суть тѣла ненасыщенныя, то возможно превратить ихъ въ неизвѣстный спиртъ $C^6H^{14}O^5$, подвергая ихъ дѣйствію водороднаго газа in statu nascenti. Далѣе слѣдуетъ испытать, удастся ли возстановить

тѣло $C^6H^{12}O^6$ изъ вновь открытаго спирта дѣйствіемъ окисляющихъ средствъ. Ежели этимъ путемъ алдегидъ будетъ воспроизведенъ, то установленъ будетъ алдегидный характеръ пинита и кверцита; но ежели опытъ не приведетъ къ ожидаемому результату, то нужно будетъ заключить, что эти тѣла суть пятиатомные спирты. На самомъ дѣлѣ спиртъ чрезъ окисленіе превращается въ алдегидъ, но онъ никогда не производитъ этимъ путемъ другаго спирта, изологическаго первому.

Шести-атомные спирты.

Извѣстны два изомерныя тѣла, маннитъ и дульцитъ $C^6H^{14}O^6$, имѣющія отправленія шести-атомныхъ спиртовъ и образующія два параллельные ряда соединеній. Мы ограничимся изученіемъ свойствъ маннита, потому что это тѣло изслѣдовано лучше дульцита (меламнирина).

Маннитъ ($C^6H^{14}O^6$), или грибной, или ясеневый сахаръ, находится въ маннѣ *), въ корѣ ясеней, въ грибахъ, водоросляхъ и другихъ растеніяхъ. Его обыкновенно добываютъ изъ низкихъ сортовъ манны, обрабатывая ее кипящимъ спиртомъ и очищая кристаллы, выдѣлившіеся при охлажденіи, многократною кристаллизаціею.

Маннитъ легко получается въ безцвѣтныхъ, блестящихъ кристаллахъ, хорошо растворяющихся въ водѣ, придавая ей слегка сладкій вкусъ.

Дѣйствіе высокой температуры. — При 165° маннитъ плавится, превращаясь въ безцвѣтную жидкость, которая при 200° начинаетъ кипѣть. При этомъ изъ одной части маннита выдѣляется вода и образуется сиропообразный первый ангидритъ, называемый маннитаномъ ($C^6H^{12}O^5$). Бо́льшая часть маннита не измѣняется даже при 250°.

$$\underset{\text{маннитъ.}}{C^6H^{14}O^6} = \underset{\text{вода.}}{H^2O} + \underset{\text{маннитанъ.}}{C^6H^{12}O^5}$$

Маннитанъ растворяется въ водѣ и при этомъ снова превращается, мало-по-малу, въ маннитъ.

Дѣйствіе окисляющихъ веществъ. — Сильныя окисляющія средства, дѣйствуя на маннитъ, разрушаютъ его, образуя щавелевую кислоту; но при болѣе слабомъ окисленіи маннитъ превращается въ кислоту, весьма похожую на сахарную, а можетъ быть даже тожественную ей.

$$\underset{\text{маннитъ.}}{C^6H^{14}O^6} + \underset{\text{кислородъ.}}{O^4} = \underset{\text{сахарная кислота.}}{C^6H^{10}O^8} + \underset{\text{вода.}}{2H^2O}$$

*) Манна есть застывшій сокъ нѣкоторыхъ южно-европейскихъ сортовъ ясени. Она содержитъ отъ 32 до 87% маннита.

При умѣренномъ вліяніи платиновой черни, маннитъ превращается въ маннитовую кислоту ($C^6H^{12}O^7$) и сахаристое вещество — маннитозъ ($C^6H^{12}O^6$).

$$\underset{\text{маннитъ.}}{2C^6H^{14}O^6} + \underset{\text{кислородъ.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right|} = \underset{\text{маннитозъ.}}{2C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{вода.}}{2H^2O}$$

$$\underset{\text{маннитъ.}}{C^6H^{14}O^6} + \underset{\text{кислородъ.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{маннитовая кислота.}}{C^6H^{12}O^7} + \underset{\text{вода.}}{H^2O.}$$

Превращеніе маннита въ маннитовую и сахарную кислоты вполнѣ аналогично превращенію гликоля въ кислоты: гликолевую и щавелевую.

Дѣйствіе одноатомныхъ кислотъ. — При 100° маннитъ не поглощаетъ хлористоводороднаго газа, но если взять кислоту въ видѣ крѣпкаго раствора въ водѣ, то происходитъ соединеніе съ маннитомъ, сопровождающееся выдѣленіемъ воды. Это кристаллическое соединеніе ($C^6H^{10}Cl^2O^3$) есть второй хлорангидритъ маннитана.

При дѣйствіи кислотъ: уксусной, масляной, валеріяновой, бензойной и т. д. на маннитъ въ запаянныхъ трубкахъ, при температурѣ 250°, образуются сложные эѳиры маннита и выдѣляется вода.

Эти сложные эѳиры по свойствамъ весьма похожи на подобныя же производныя глицерина. Г. Бертело называетъ эти тѣла маннитанидами (mannitanides).

Одноводная азотная кислота превращаетъ маннитъ въ нитроманнитъ $\left.\begin{matrix}C^6H^{8VI}\\(NO^2)^6\end{matrix}\right\}O^6$, соотвѣтствующій нитроглицерину.

Нитроманнитъ получается въ видѣ игольчатыхъ кристалловъ съ шелковистымъ блескомъ. Онъ разлагается, отъ нагрѣванія, со слабымъ взрывомъ.

Если пропустить чрезъ спиртный растворъ нитроманнита сѣрнистый аммоній, то маннитъ возстановляется.

Дѣйствіе многоосновныхъ кислотъ. — Многоосновныя кислоты показываютъ къ манниту такое же отношеніе, какъ къ глицеринамъ и гликолямъ, т. е. онѣ производятъ сгущенныя соединенія, имѣющія свойства кислотъ. При дѣйствіи винной кислоты, напр., получается винноманновая кислота $\left.\begin{matrix}C^6H^{8VI}\\(C^4H^2O^{2IV})^6\\H^{28}\end{matrix}\right\}O^{12}$, относящаяся къ типу $\left.\begin{matrix}H^{24}\\H^{24}\end{matrix}\right\}O^{24}$.

Дѣйствіе іодистоводородной кислоты. — Іодистый водородъ, при нагрѣваніи, превращаетъ маннитъ въ іодистый гексилъ; при этомъ образуется вода и выдѣляется іодъ:

$$\underset{\text{маннитъ.}}{C^6H^{14}O^6} + \underset{\text{іодистый водородъ.}}{11\left(\begin{matrix}H\\I\end{matrix}\right)} = \underset{\text{іодистый гексилъ.}}{C^6H^{13}I} + \underset{\text{іодъ.}}{5\left(\begin{matrix}I\\I\end{matrix}\right)} + \underset{\text{вода.}}{6\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\Big)}$$

Изъ этой реакціи, открытой Ванклиномъ и Эрлмейеромъ, выведена была истинная формула маннита.

Дѣйствіе спиртовъ. — Одноатомные спирты прямо не дѣйствуютъ на маннитъ; но если нагрѣвать бромангидриты спиртовъ, въ запаянныхъ трубкахъ, съ маннитомъ, водою и ѣдкимъ кали, то образуется смѣшанный (спиртной) эѳиръ маннита. Этимъ путемъ г. Бертело добылъ соединеніе $\left.\begin{matrix}C^6H^{8VI}\\(C^2H^5)^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^6$, разсматриваемое имъ за производное отъ маннитана.

Дѣйствіе основаній. — Нѣкоторыя изъ основаній прямо соединяются съ маннитомъ, какъ и съ прочими спиртами.

Обмыливаніе маннитанидовъ. — При дѣйствіи основаній на маннитаниды, маннитъ не воспроизводится, но образуется первый ангидритъ его — маннитанъ $C^6H^{12}O^5$. Производя опытъ на масляномъ эѳирѣ маннита, г. Бертело удалось добыть второй ангидритъ, названный имъ маннидомъ ($C^6H^{10}O^4$). Поглощая воду, маннидъ снова превращается въ маннитъ.

При нагрѣваніи маннитана съ кислотами, снова образуются первоначальные маннитаниды. Такое же отношеніе къ кислотамъ показываетъ и маннидъ.

Обсужденіе фактовъ, изложенныхъ въ предъидущемъ.—Изъ факта образованія маннитана при обмыливаніи маннитанидовъ и образованія маннитанидовъ изъ маннитана г. Бертело вывелъ такое заключеніе:

Маннитъ не есть *спиртъ*, но маннитанитъ отличается свойствами спиртовъ съ атомностью, равною шести.

Мы не можемъ согласиться съ воззрѣніемъ г. Бертело. Не подлежитъ никакому сомнѣнію, что маннитанъ есть спиртъ, уже по той причинѣ, что ангидриты спиртовъ сохраняютъ отправленія тѣлъ, отъ которыхъ они происходятъ, если они содержатъ еще нѣкоторое количество типическаго водорода. Но истиннымъ спиртомъ, спиртомъ первоначальнымъ, отъ котораго маннитанъ есть только производное, должно непремѣнно признать маннитъ. Атомность маннита равна 6, что ясно видно изъ того, что онъ содержитъ шесть атомовъ кислорода, и видно изъ факта возможнаго замѣщенія шести атомовъ H шестикратною группою NO^2, при реакціи превращенія маннита въ нитроманнитъ.

Маннитанъ есть не что иное, какъ ангидритъ, содержащій двумя атомами типическаго водорода менѣе, чѣмъ тѣло, отъ котораго онъ происходитъ. Маннитанъ долженъ, слѣдовательно, показывать свойства четырехатомнаго спирта.

Эта теорія такъ же хорошо объясняетъ факты, какъ гипотеза г. Бертело, но она имѣетъ то великое преимущество, что не находится въ противорѣчіи съ законами, которымъ подчиняются остальные ряды спиртовъ.

Изученіе сгущенныхъ спиртовъ показало, что, по мѣрѣ усложненія частицъ, первоначальное тѣло становится все менѣе и менѣе постояннымъ и замѣчается явственное стремленіе образовать ангидриты. Такимъ образомъ обыкновенный гликоль постояненъ до такой степени, что можно его получить при дѣйствіи окиси этилена на воду. Дециловый гликоль, наоборотъ, такъ непостояненъ, что онъ, при обмыливаніи своихъ эѳировъ, разлагается, превращаясь въ ангидритъ.

Приложимъ эти свѣдѣнія къ изученію химической исторіи маннита, и извѣстные намъ факты пріобрѣтутъ большую ясность. При нагрѣваніи маннита съ кислотою получается шести-атомный эѳиръ. Если обмыливать этотъ эѳиръ, то группа маннита, которая, по недостаточному непостоянству своему, не можетъ противостоять дѣйствію сильныхъ реагентовъ, превращается въ ангидритъ этого спирта, т. е. въ маннитанъ, въ нѣкоторыхъ случаяхъ даже въ маннитъ.

Но если нагрѣвать ангидритъ съ кислотою, то онъ первоначально стремится достигнуть предѣла насыщенія, соединяясь съ такимъ числомъ частицъ кислоты, которое равно числу частицъ воды, которымъ онъ отличается отъ маннита. Маннитанъ соединится, слѣдовательно, съ одною частицею, маннитъ съ двумя частицами кислоты. При этой реакціи образуются однокислотный или двукислотный эѳиръ маннита, смотря по тому, который изъ ангидритовъ введенъ въ реакцію; она аналогична реакціи, происходящей при дѣйствіи кислотъ на окись этилена или на эпихлоргидринъ.

Маннитовый эѳиръ можетъ, при дальнѣйшемъ дѣйствіи кислоты, превращаться въ маннитъ двухъ-, трехъ-.... шестикислотный.

Единственный аргументъ, который можетъ привести г. Бертело, чтобы опровергнуть это раціональное толкованіе фактовъ, заключается въ томъ, что анализы соединеній, о которыхъ мы говоримъ, не удовлетворяютъ формулѣ шестикислотнаго маннита, но вполнѣ соотвѣтствуютъ формулѣ шестикислотнаго эѳира маннитана. Г. Бертело, далѣе, старается доказать, что въ составахъ шестикислотнаго эѳира маннита и шестикислотнаго эѳира маннитана существуетъ различіе болѣе значительное, чѣмъ то, которое можетъ проистекать изъ неточности ана-

лиза. Это обстоятельство могло бы пріобрѣсть значеніе рѣшительнаго доказательства, если бы мы имѣли ручательство, что продукты, подвергаемые анализу, дѣйствительно совершенно чисты. Но такъ какъ маннитанъ играетъ роль четырехатомнаго спирта и содержитъ четыре атома типическаго водорода, то очень можетъ статься, что, вслѣдствіе реакціи, получится смѣсь маннитовыхъ и маннитанитовыхъ эѳировъ, что, впрочемъ, анализомъ не можетъ быть обнаруживаемо. Далѣе, весьма вѣроятно, что при нагрѣваніи маннита при 200°, съ кислотою, часть этого сахара, которая не вступаетъ въ реакцію, превращается въ маннитанъ, и что этотъ ангидритъ соединяется съ образовавшимся маннитовымъ эѳиромъ, превращаясь въ продукты сгущенія, значительно затрудняющіе рѣшеніе вопроса. Особенно легко можетъ произойти это явленіе при непосредственномъ нагрѣваніи маннитана съ кислотою.

Приходимъ къ заключенію. Мы принимаемъ маннитъ за шестиатомный спиртъ и маннитанъ за ангидритъ его, показывающій отправленія четырехатомнаго спирта, но отличающагося, въ то же время, сильнымъ стремленіемъ соединяться съ кислотами, безъ выдѣленія воды, съ цѣлью воспроизвести однокислотный эѳиръ первоначальнаго спирта.

Явленія, которыя показываетъ маннитъ при процессѣ окисленія, подтверждаютъ справедливость нашего толкованія. Если маннитанъ играетъ роль спирта, то первая кислота, изъ него образующаяся, при окисленіи должна имѣть формулу $C^6H^{10}O^6$, а вторая — $C^6H^8O^7$, какъ видно изъ уравненій:

$$\underset{\text{маннитанъ.}}{C^6H^{12}O^5} + \underset{\text{кислородъ.}}{O^2} = \underset{\text{вода.}}{H^2O} + \underset{\text{1-я кислота.}}{C^6H^{10}O^6}$$

$$\underset{\text{маннитанъ.}}{C^6H^{12}O^5} + \underset{\text{кислородъ.}}{O^4} = \underset{\text{вода.}}{2H^2O} + \underset{\text{2-я кислота.}}{C^6H^8O^7}.$$

Ежели же маннитъ имѣетъ отправленія спирта, то первыя двѣ кислоты, образующіяся изъ него путемъ окисленія, должны выражаться формулами $C^6H^{12}O^7$ и $C^6H^{10}O^8$, какъ видно изъ уравненій:

$$\underset{\text{маннитъ.}}{C^6H^{14}O^6} + \underset{\text{кислородъ.}}{O^2} = \underset{\text{вода.}}{H^2O} + \underset{\text{1-я кислота.}}{C^6H^{12}O^7}$$

$$\underset{\text{маннитъ.}}{C^6H^{14}O^6} + \underset{\text{кислородъ.}}{O^4} = \underset{\text{вода.}}{2H^2O} + \underset{\text{2-я кислота.}}{C^6H^{10}O^8}$$

Кислота состава $C^6H^{12}O^7$ есть маннитовая, добытая г. Горупъ-Безанецомъ, путемъ окисленія маннита, чрезъ посредство платиновой черни; кислота же $C^6H^{10}O^8$ есть сахарная, добываемая при умѣренномъ дѣйствіи азотной кислоты на маннитъ.

Кромѣ маннита и дульцита существуетъ еще одинъ классъ изомерныхъ тѣлъ, извѣстныхъ подъ названіемъ глюкозей, составъ которыхъ соотвѣтствуетъ формулѣ $C^6H^{12}O^6$. Эти тѣла могутъ соединяться

съ кислотами, какъ маннитъ, но какая ихъ атомность? представляютъ ли они собою шести-атомные спирты, изологическіе манниту, на что, повидимому, указываютъ шесть атомовъ кислорода, въ нихъ заключающихся? или не слѣдуетъ ли принять ихъ скорѣе за спиртные алдегиды, происходящіе отъ маннита и дульцита и играющіе роль пяти-атомныхъ спиртовъ?

Г. Бертело высказалъ эти двѣ гипотезы, не разрѣшивъ загадки. Мы, однако, полагаемъ, что возможно придти къ положительному рѣшенію этой задачи.

Г. Линнеманъ открылъ, что обыкновенная глюкоза поглощаетъ водородъ in statu nascenti (при дѣйствіи амальгамы натрія), и превращается въ маннитъ. Нельзя ее, слѣдовательно, принять за шести-атомный спиртъ, производный отъ насыщеннаго углеродистаго водорода C^6H^{12}. Но мы видѣли, что углеродистый водородъ ненасыщенный можетъ образовать производныя насыщенныя въ одинаковой съ нимъ степени. Глюкоза, слѣдовательно, можетъ быть ненасыщенный спиртъ, или алдегидъ; опытъ г. Линнемана нисколько не разрѣшаетъ этого вопроса.

По настоящее время, однако, неизвѣстенъ ни одинъ примѣръ спирта, который, при окисленіи, теряя водородъ, превращался бы въ новый спиртъ, изологическій первому. Въ этомъ случаѣ всегда образуется алдегидъ. Кромѣ того, удалось г. Горупъ-Безанецу добыть глюкозу чрезъ окисленіе маннита; это открытіе сильно поддерживаетъ мнѣніе, въ силу котораго должно смотрѣть на глюкозы, какъ на алдегиды первой степени.

Есть еще и другое доказательство въ пользу этого мнѣнія. Глюкоза, при окисленіи, превращается въ сахарную кислоту; этотъ процессъ объясняется особенно легко и просто, ежели допустить, что это тѣло есть алдегидъ; тогда только понятно будетъ, что оно прямо можетъ соединяться съ кислородомъ, безъ всякаго предварительнаго замѣщенія.

Если поставимъ себѣ вопросъ, имѣютъ ли глюкозы, или первые ихъ ангидриты, глюкозины, $C^6H^{10}O^5$ отправленія спиртовъ, то для разрѣшенія его намъ пришлось бы повторить здѣсь то, что уже сказано было по поводу маннита. Съ другой стороны, мы въ этомъ отношеніи вполнѣ раздѣляемъ мнѣніе г. Бертело, и вмѣстѣ съ этимъ ученымъ допускаемъ существованіе эѳировъ глюкозъ и эѳировъ глюкозиновъ. Изъ этого слѣдуетъ, что мы смотримъ на глюкозы какъ на алдегиды первой степени, имѣющіе отправленія пяти-атомныхъ спиртовъ, и способные къ образованію ангидритовъ, сохраняющихъ отправленія тѣлъ,

отъ которыхъ они происходятъ. Въ нынѣшнее время извѣстно множество различныхъ глюкозъ, каковы:

1) Обыкновенная глюкоза (сахаръ виноградный, крахмальный, паточный, діабетическій) весьма распространена въ организмахъ. Она встрѣчается въ сливахъ, винныхъ ягодахъ, виноградѣ и многихъ другихъ плодахъ, въ меду, изюмѣ и т. д. Она извергается изъ животнаго организма съ мочею, во время особой болѣзни, называемой diabetes mellitus. По наблюденіямъ Brücke и Bence Jones, глюкоза, въ небольшомъ количествѣ, составляетъ нормальную составную часть мочи. Чтобы добыть чистую глюкозу, выкладываютъ на поверхность пористаго кирпича свѣжій медъ; тогда некристаллическая часть меда всасывается кирпичемъ, а на поверхности его остается сухая масса, которую соскабливаютъ и растворяютъ въ кипящемъ спиртѣ. Растворъ обезцвѣчиваютъ животнымъ углемъ и выпариваютъ въ водяной банѣ. Послѣ повторенной кристаллизаціи, изъ спиртнаго раствора получается чистая глюкоза. Можно также добыть глюкозу изъ крахмала, кипятя его въ продолженіе нѣсколькихъ часовъ съ разведенною сѣрною кислотою (1 — 2 проц.). Потомъ жидкость насыщаютъ мѣломъ и выпариваютъ. Изъ сиропообразной жидкости осаждаются зернистые кристаллы глюкозы. При дѣйствіи діастаза на крахмалъ, также образуется глюкоза, которая, впрочемъ, сильнѣе отклоняетъ плоскость поляризаціи, чѣмъ обыкновенная глюкоза. Она отклоняетъ плоскость поляризаціи вправо.

2) *Мальтоза* отличается отъ глюкозы тѣмъ, что отклоняющая способность ея втрое болѣе отклоняющей способности обыкновенной глюкозы. Мальтоза получается при продолжительномъ дѣйствіи діастаза на крахмалъ. При кипяченіи съ слабою сѣрною кислотою, мальтоза превращается въ обыкновенную глюкозу.

3) Слизевый или плодовый сахаръ (некристаллическая глюкоза, Lévulose), входитъ вмѣстѣ съ обыкновенною глюкозою въ составъ превращеннаго сахара, добываемаго при дѣйствіи слабыхъ кислотъ на кристаллическій сахаръ. Въ чистомъ видѣ онъ получается при продолжительномъ кипяченіи инулина (вещества, похожаго на крахмалъ), съ слабою сѣрною кислотою. Онъ представляетъ камедеобразную массу, легко растворимую въ водѣ, и отклоняетъ плоскость поляризаціи влѣво.

4) *Маннитозъ* получается при окисленіи манны чрезъ посредство платиновой черни; онъ не былъ еще добытъ въ чистомъ видѣ, и принадлежитъ къ тѣламъ оптически не дѣйствующимъ.

5) *Галактозъ* получается при кипяченіи молочнаго сахара въ продолженіе нѣсколькихъ часовъ съ слабою сѣрною кислотою; потомъ жидкость насыщаютъ мѣломъ и выпариваютъ для кристаллизаціи. Галак-

тозъ кристаллизуется легче глюкозы, и весьма легко растворяется въ водѣ. Отклоняетъ плоскость поляриции вправо.

6) *Инозитъ* получается изъ мускуловъ животныхъ и изъ зеленыхъ бобовъ (незрѣлыхъ плодовъ Phaseolus vulgaris). Онъ получается въ видѣ крупныхъ безцвѣтныхъ и прозрачныхъ кристалловъ, легко растворимыхъ въ водѣ. Отъ дѣйствія крѣпкой азотной кислоты онъ превращается въ нитроинозитъ ($C^6H^6(NO^2)^6O^6$).

7) *Сорбинъ* полученъ былъ г. Пелузомъ изъ сока рябинныхъ ягодъ, простоявшаго цѣлый годъ въ открытомъ сосудѣ. Онъ представляетъ прозрачные и безцвѣтные, весьма сладкіе кристаллы.

8) *Эвкалинъ* получается при броженіи мелитозы. Отъ дѣйствія дрождей другая изъ составныхъ частей мелитоза разрушается. Эвкалинъ есть масса сиропообразная, сладковатаго вкуса.

Первые четыре вида глюкозы весьма похожи другъ на друга по свойствамъ; они различаются развѣ только способностью отклоненія поляризованнаго луча, нѣкоторыми физическими свойствами и нѣкоторыми маловажными химическими свойствами. Это скорѣе четыре аллотропическія состоянія того же тѣла, чѣмъ четыре изомера.

Галактозъ, по своимъ свойствамъ, значительно удаляется отъ предъидущихъ тѣлъ. На самомъ дѣлѣ, тогда какъ послѣднія даютъ, при окисленіи азотною кислотою, сахарную кислоту, галактозъ, при тѣхъ же условіяхъ, превращается въ кислоту слизевую ($C^6H^{10}O^8$), изомерную сахарной.

Послѣдніе три глюкозы отличаются отъ предъидущихъ еще болѣе характерными свойствами. Тогда какъ всѣ остальные виды глюкозы подвергаются, при посредствѣ пивныхъ дрождей, спиртному броженію, послѣднія три тѣла не бродятъ, или бродятъ только при спеціальныхъ условіяхъ.

За исключеніемъ инозита, всѣ виды глюкозы измѣняются подъ вліяніемъ щелочей при нагрѣваніи до 100°; они возстановляютъ Фелинговую жидкость *) съ выдѣленіемъ краснаго осадка закиси мѣди, и при обыкновенной температурѣ не обугливаются крѣпкою сѣрною кислотою. Глюкозы явственно отличаются отъ маннита и дульцита тѣмъ, что послѣднія тѣла подъ вліяніемъ щелочей при 100° не измѣняются.

Эѳиры глюкозъ получили названіе глюкозидовъ.

Большое число глюкозидовъ встрѣчается въ растеніяхъ; сюда относятся: амигдалинъ, арбутинъ, салицинъ, эскулинъ, популинъ, флори-

---

*) Фелингова жидкость приготовляется, приливая растворъ мѣднаго купороса къ смѣси растворовъ винной кислоты съ избыткомъ ѣдкаго кали. Она темноголубаго цвѣта.

цинъ, таннинъ и т. д. Всѣ эти тѣла отличаются способностью поглощать элементы воды, распадаясь на глюкозу и множество разнообразныхъ продуктовъ, между которыми находятся: кислоты, алдегиды, аммоніаки, фенолы. Мы не будемъ разбирать свойства этихъ тѣлъ, но остановимся лишь на явленіи обмыливанія популина.

Составъ популина изображается формулою $C^{20}H^{22}O^{8}$. Онъ представляетъ собою сочетаніе глюкозы, съ салигениномъ и бензойною кислотою, и можетъ быть изображенъ слѣдующею раціональною формулою: $\left.\begin{matrix} C^{6}H^{6vi} \\ C^{7}H^{7}O' \\ C^{7}H^{5}O' \\ H^{4} \end{matrix}\right\} O^{6}$

$C^{6}H^{6}$ есть шести-атомный радикалъ глюкозы, $C^{7}H^{7}O$ есть одноатомный остатокъ салигенина $C^{7}H^{8}O^{2}$, произведенный отъ него чрезъ выдѣленіе группы $H_{}O$, $C^{7}H^{5}O$ есть одноатомный радикалъ бензойной кислоты.

Поглощая элементы воды популинъ долженъ, слѣдовательно, превратиться въ смѣсь глюкозы, салигенина и бензойной кислоты.

$$\underset{\text{популинъ.}}{\left.\begin{matrix} C^{6}H^{6vi} \\ C^{7}H^{7}O' \\ C^{7}H^{5}O' \\ H^{4} \end{matrix}\right\} O^{6}} + \underset{\text{вода.}}{2H^{2}O} = \underset{\text{глюкоза.}}{\left.\begin{matrix} C^{6}H^{6vi} \\ H^{6} \end{matrix}\right\} O^{6}} + \underset{\text{салигенинъ.}}{C^{7}H^{8}O^{2}} + \underset{\text{бензойная кислота.}}{\left.\begin{matrix} C^{7}H^{5}O \\ H \end{matrix}\right\} O}$$

При умѣренномъ дѣйствіи реагента, это разложеніе происходитъ не вдругъ; первоначально образуется бензойная кислота и салицинъ:

$$\underset{\text{популинъ.}}{\left.\begin{matrix} C^{6}H^{6vi} \\ C^{7}H^{7}O' \\ C^{7}H^{5}O' \\ H^{4} \end{matrix}\right\} O^{6}} + \underset{\text{вода.}}{H^{2}O} = \underset{\text{салицинъ.}}{\left.\begin{matrix} C^{6}H^{6vi} \\ C^{7}H^{7}O' \\ H^{5} \end{matrix}\right\} O^{6}} + \underset{\text{бензойная кислота.}}{\left.\begin{matrix} C^{7}H^{5}O \\ H \end{matrix}\right\} O}$$

Изъ этого примѣра видно, что при обмыливаніи глюкозидовъ можно, при строгомъ надзорѣ за реакціею, извлечь одно за другимъ всѣ вещества, входящія въ составъ изслѣдуемаго тѣла.

Полиглюкозовые спирты. — По настоящее время химикамъ не удалось добыть полиглюкозовые спирты изъ глюкозы, потому что это тѣло слишкомъ легко разрушается при дѣйствіи реактивовъ. Но растительная природа доставляетъ намъ нѣкоторое число изомерныхъ соединеній, составъ которыхъ соотвѣтствуетъ формулѣ $C^{12}H^{22}O^{11}$. Эти тѣла должны быть, очевидно, отнесены къ двуглюкозовымъ спиртамъ. Къ нимъ принадлежатъ: 1) *тростниковый сахаръ* (обыкновенный сахаръ, Saccharose).

2) *Меллитозъ*, извлекаемый изъ австралійской манны, собираемой въ Тасманіи съ разныхъ породъ Eucalyptus. При дѣйствіи кислотъ ме-

литозъ превращается въ двѣ глюкозы, изъ которыхъ одна способна бродить, а другая неспособна къ броженію (эвкалинъ).

3) *Трегалозъ* извлекается изъ турецкой манны, называемой трегала, и собираемой съ разныхъ видовъ Echinops. Трегала образуется вслѣдствіе укола насѣкомымъ. Мюкозъ — сахаристое вещество, получаемое изъ спорыньи, по наблюденіямъ г-на Бертело, тожественно съ трегалозомъ.

4) *Мелецитозъ*, или сахаръ лиственицы, извлекается изъ бріансонской манны.

5) *Молочный сахаръ, или лактозъ*, найденъ былъ только въ молокѣ млекопитающихъ. Онъ легко кристаллизуется, растворяется въ 6 ч. воды, а въ спиртѣ и эѳирѣ совсѣмъ нерастворимъ. При кипяченіи съ слабою сѣрною кислотою млечный сахаръ превращается въ галактозъ, способный къ броженію. Изъ растворовъ серебряныхъ солей онъ возстановляетъ металлическое серебро. Лактозъ образуетъ прямое соединеніе съ бромомъ.

Всѣ изслѣдованія этихъ тѣлъ находятся подъ вліяніемъ одного факта, не оставляющаго никакого сомнѣнія относительно внутренняго строенія ихъ: они способны, при дѣйствіи нѣкоторыхъ реактивовъ, распадаться на двѣ частицы глюкозы или на двѣ частицы двухъ изомерныхъ глюкозъ.

Очевидно, что если при распаденіи всегда бы образовались двѣ частицы той же глюкозы, то было бы весьма трудно дать себѣ ясный отчетъ объ этомъ свойствѣ. Къ счастію, многія изъ этихъ соединеній распадаются на двѣ изомерныя глюкозы, которыя могутъ быть отдѣлены другъ отъ друга. Аналогія въ свойствахъ, замѣчаемая во всѣхъ этихъ тѣлахъ, даетъ намъ право заключить, что остальныя тѣла этой категоріи также подвергаются распаденію, съ тою только разницею, что они образуютъ двѣ частицы одной и той же глюкозы. При дѣйствіи слабыхъ кислотъ на кристаллическій сахаръ образуются: правая глюкоза и плодовый сахаръ, или лѣвая глюкоза (lévulose *), а при дѣйствіи на мелитозъ происходятъ: эвкалинъ и глюкоза. Послѣдніе два легко отдѣляютъ другъ отъ друга, основываясь на томъ, что дрожди легко дѣйствуютъ на глюкозу, не оказывая никакого вліянія на эвкалинъ. Плодовый же сахаръ можетъ быть отдѣленъ отъ глюкозы, пользуясь незначительною растворимостью соединенія ея съ известью, въ сравненіи съ соединеніемъ глюкозы съ известью, которая въ водѣ хорошо растворяется.

---

*) Эта смѣсь двухъ глюкозъ называется также превращеннымъ сахаромъ. Обыкновенная патока есть нечистый превращенный сахаръ, образующійся при очищеніи кристаллическаго сахара.

Распаденіе кристаллическаго сахара и изомеровъ его уяснится изъ слѣдующей раціональной формулы:

$$\left.\begin{matrix}C^6H^{6VI}\\C^6H^{6VI}\\H^{10}\end{matrix}\right\}O^{11} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^6H^{6VI}\\H^6\end{matrix}\right\}O^6 + \left.\begin{matrix}C^6H^{6VI}\\H^6\end{matrix}\right\}O^6$$

кристаллическій сахаръ. — вода. — обыкновенная глюкоза. — некристаллическая глюкоза.

Изъ предъидущаго видно, что эти виды сахара суть не что иное, какъ двуглюкозовые спирты, происходящіе чрезъ сгущеніе въ одну частицу двухъ частицъ той же глюкозы, или двухъ частицъ двухъ различныхъ глюкозъ. Это сгущеніе сопровождается отдѣленіемъ воды.

Далѣе, видно, что кристаллическій сахаръ и изомеры его суть спирты десяти-атомные; подтвержденіе этого положенія на опытѣ сопряжено съ большими затрудненіями, потому что эти соединенія отличаются большимъ непостоянствомъ.

Ангидриты полиглюкозовыхъ спиртовъ. — Некристаллической (лѣвой) глюкозѣ соотвѣтсвуетъ одинъ ангидритъ, называемый сахаридомъ (lévulosane), и происходящій отъ нея вслѣдствіе выдѣленія элементовъ воды. Другимъ глюкозамъ также должны соотвѣтствовать ангидриты, въ настоящее время мало изслѣдованные, которые образуются изъ нихъ тѣмъ же путемъ. Основываясь на этомъ, должно допустить существованіе ангидритовъ двухъ, трехъ.... *n* глюкозовыхъ спиртовъ, образующихся изъ нихъ вслѣдствіе выдѣленія одной, двухъ, трехъ.... *n* частицъ воды.

Начертавъ формулы гипотетическихъ первыхъ ангидритовъ различныхъ полиглюкозовыхъ спиртовъ, мы найдемъ, что формулы ихъ представляютъ кратныя одна отъ другой, точно также, какъ формулы сгущенныхъ гликолей и глицериновъ:

$$\left.\begin{matrix}C^6H^{6VI}\\H^6\end{matrix}\right\}O^6 - H^2O = \underbrace{\left.\begin{matrix}C^6H^{6VI}\\H^4\end{matrix}\right\}O^5 = C^6H^{10}O^5}$$

глюкоза. — вода. — 1-ый ангидритъ глюкозы.

$$\left.\begin{matrix}C^6H^{6VI}\\C^6H^{6VI}\\H^{10}\end{matrix}\right\}O^{11} - H^2O = \underbrace{\left.\begin{matrix}C^6H^{6VI}\\C^6H^{6VI}\\H^8\end{matrix}\right\}O^{10} = C^{12}H^{20}O^{10}}$$

двуглюкозовый спиртъ. — вода. — 1-ый ангидритъ двуглюкозоваго спирта.

$$\left.\begin{matrix}C^6H^{6VI}\\C^6H^{6VI}\\C^6H^{6VI}\\H^{14}\end{matrix}\right\}O^{16} - H^2O = \underbrace{\left.\begin{matrix}C^6H^{6VI}\\C^6H^{6VI}\\C^6H^{6VI}\\H^{12}\end{matrix}\right\}O^{15} = C^{18}H^{30}O^{15}}$$

триглюкозовый спиртъ. — вода. — 1-ый ангидритъ триглюкозоваго спирта.

Формула $C^6H^{10}O^5$ перваго ангидрита глюкозы принята химиками для выраженія состава длиннаго ряда тѣлъ, изъ которыхъ каждое можетъ образовать глюкозу, принявъ элементы воды.

Къ этимъ тѣламъ принадлежатъ: различные виды крахмала, инулинъ, клѣтчатка, декстринъ и камеди.

Имѣя постоянный составъ, крахмалистыя вещества, инулинъ и клѣтчатка не кристаллизуются, но показываютъ структуру слоистую или волокнистую, легко обнаруживающуюся при микроскопическомъ изслѣдованіи. Эти тѣла суть части органовъ и называются поэтому организованными. Декстринъ и камеди не имѣютъ организованной структуры, но въ нихъ не замѣтно, кромѣ того, и слѣдовъ кристаллическаго сложенія; они могутъ служить типомъ того класса веществъ, которыя представляютъ собою массу совершенно однообразную, безъ слѣдовъ кристаллическаго сложенія. Грэмъ называетъ эти тѣла коллоидами, въ противоположность кристаллоидамъ.

Простѣйшая формула, выражающая составъ этихъ тѣлъ, есть, безъ сомнѣнія, формула перваго ангидрита глюкозы $C^6H^{10}O^5$; но нѣтъ доказательствъ, въ силу которыхъ должно признать эту формулу за выраженіе частичнаго вѣса этихъ тѣлъ. Организованное или, по крайней мѣрѣ, коллоидное состояніе этихъ тѣлъ указываетъ на то, что частица ихъ скорѣе соотвѣтствуетъ формулѣ кратной отъ вышеприведенной. Можно бы, слѣдовательно, принять эти тѣла за первые ангидриты полиглюкозовыхъ спиртовъ. Но, можетъ быть, они и сами принадлежатъ къ спиртамъ, тѣмъ болѣе, что химическій анализъ не можетъ— рѣшительно, высказаться въ пользу одной изъ двухъ формулъ, столь близкихъ другъ отъ друга, какъ формула триглюкозоваго спирта $C^{18}H^{34}O^{16}$ и перваго ангидрита его:

$$C^{18}H^{30}H^{15}.$$

Чтобы опредѣлить степень усложненія частицъ тѣлъ, нами изучаемыхъ, должно припомнить фактъ, о которомъ мы говорили выше, что при омыливаніи глюкозовыхъ эѳировъ можно извлечь, одно за другимъ, въ послѣдовательномъ порядкѣ, всѣ вещества, входившія въ составъ соединенія.

Допустимъ, что крахмалъ есть двуглюкозовый ангидритъ; въ такомъ случаѣ онъ подъ вліяніемъ слабыхъ кислотъ долженъ, принявши элементы воды, дать двѣ частицы глюкозы. Предположимъ, однако, что крахмалъ есть триглюкозовый ангидритъ или даже триглюкозовый спиртъ, мы допускаемъ, что онъ, подъ вліяніемъ слабыхъ реактивовъ, долженъ первоначально распадаться на глюкозу и спиртъ или ангидритъ двуглюкозовый, который, при усиленномъ дѣйствіи реактива, превратится, въ свою очередь, въ двѣ частицы глюкозы:

$$\left.\begin{matrix}C^6H^{6VI}\\C^6H^{6VI}\\C^6H^{6VI}\\H^{12}\end{matrix}\right\}O^{15} + H^2O = \left.\begin{matrix}C^6H^{6VI}\\H^6\end{matrix}\right\}O^6 + \left.\begin{matrix}C^6H^{6VI}\\C^6H^{6VI}\\H^8\end{matrix}\right\}O^{10}$$

1-ый ангидритъ триглюкозоваго спирта. вода. глюкоза. 1-ый ангидритъ диглюкозоваго спирта.

Послѣдняя реакція соотвѣтствуетъ дѣйствительности. Г. Мусклюсъ (Musculus) показалъ, что при дѣйствіи діастаза крахмалъ распадается на декстринъ и глюкозу. При дѣйствіи слабыхъ кислотъ и нагрѣванія до 100° декстринъ, въ свою очередь, превращается въ глюкозу. На крахмалъ должно, слѣдовательно, смотрѣть, какъ на спиртъ или ангидритъ триглюкозовый. Если присоединить къ нему элементы воды, то онъ превращается въ глюкозу и декстринъ, представляющій собою двуглюкозовый ангидритъ; потомъ декстринъ, разлагаясь, образуетъ двѣ частицы глюкозы. Составъ крахмала долженъ быть, слѣдовательно, изображенъ одною изъ слѣдующихъ формулъ: $C^{18}H^{32}O^{16}$ или $C^{18}H^{30}O^{15}$.

Что касается клѣтчатки, то нѣтъ сомнѣнія, что и она представляетъ продуктъ сгущенія, тѣмъ болѣе, что структура ея еще болѣе организована, чѣмъ структура крахмала. Не извѣстно, существуетъ ли нѣсколько видовъ клѣтчатки; но настоящее время достовѣрно знаютъ только одинъ видъ, который, впрочемъ, добывается при помощи щелочей и кипящихъ кислотъ. Обработка этими энергическими веществами можетъ превратить болѣе сложные продукты въ тотъ видъ клѣтчатки, который извѣстенъ современной наукѣ.

Но какъ бы то ни было, при превращеніи единственной намъ извѣстной клѣтчатки въ сахаръ, не удалось замѣтить того распаденія которымъ отличается крахмалъ, — и мы поэтому не беремся предрѣшать вопросъ о степени сгущенія этого тѣла.

Эти соображенія о составѣ крахмала и клѣтчатки, хотя и основываются на гипотезахъ, имѣютъ однако громадную важность.

Въ заключеніе упомянемъ, что если азотистыя вещества животныхъ и растеній, называемыя бѣлковыми веществами (см. далѣе), и желатина суть дѣйствительно аммоніакальныя производныя глюкозы, какъ нужно предположить, основываясь на нѣкоторыхъ опытахъ, то нужно смотрѣть на глюкозы какъ на исходный пунктъ для образованія организованныхъ веществъ — первыхъ элементовъ жизни.

Нельзя ожидать отъ ближайшей будущности точнаго рѣшенія этихъ загадочныхъ вопросовъ; однако, высказанныя нами гипотезы выводятся изъ извѣстныхъ намъ фактовъ съ такою убѣдительною послѣдовательностью и имѣютъ столь громадную важность, что мы не могли удержаться отъ указаній на нихъ.

Соединенія, разсмотрѣнныя нами въ классахъ четырехъ-, пяти- и шести-атомныхъ спиртовъ извѣстны въ общежитіи подъ названіемъ сахаровъ. Къ сахарамъ принадлежатъ слѣдовательно: эритритъ, маннитъ, дульцитъ, глюкозы, тростниковый сахаръ и его изомеры. Мы не почли нужнымъ сохранить въ нашемъ курсѣ это общее названіе, потому что оно не даетъ ни какого понятія о характерѣ изучаемыхъ нами тѣлъ.

Меркаптаны и эѳиры ихъ.

Замѣщая въ спиртахъ различной атомности кислородъ сѣрою, селеномъ или теллуромъ, получаютъ производныя, содержащія сѣру, селенъ или теллуръ. Эти производныя извѣстны подъ названіемъ меркаптановъ, селенистыхъ меркаптановъ и теллуристыхъ меркаптановъ.

Этимъ производнымъ, какъ и простымъ спиртамъ, соотвѣтствуютъ обыкновенные эѳиры. Эѳиры одноатомныхъ меркаптановъ образуются чрезъ замѣщеніе типическаго ихъ водорода спиртнымъ радикаломъ; образованіе эѳировъ двухатомныхъ меркаптановъ сопровождается отдѣленіемъ H^2S.

Одноатомные меркаптаны и ихъ эѳиры. — Одноатомные спирты, въ которыхъ кислородъ замѣщенъ теллуромъ, еще не извѣстны; продукты же замѣщенія кислорода, въ нихъ заключающагося, сѣрою и селеномъ хорошо изслѣдованы.

Меркаптаны и селенистые меркаптаны добываются путемъ перегонки солей кислыхъ эѳировъ сѣрной кислоты съ сульфгидратомъ или селенгидратомъ калія. Соль кислаго эѳира сѣрной кислоты можетъ быть впрочемъ замѣщена галоидангидритомъ спирта:

$$\underset{\text{хлористый этилъ.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\ Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{сульфгидратъ калія.}}{\left.\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}S} = \underset{\text{хлористый калій.}}{\left.\begin{matrix}K\\ Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{меркаптанъ.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\ H\end{matrix}\right\}S}$$

$$\underset{\text{сѣрноэтиловый калій.}}{\left.\begin{matrix}SO^2\\ C^2H^5\\ K\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{селенгидратъ калія.}}{\left.\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}Se} = \underset{\text{сѣрнокаліевая соль.}}{\left.\begin{matrix}SO^2\\ K^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{селенистый меркаптанъ.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\ H\end{matrix}\right\}Se}$$

Замѣщая въ предъидущихъ реакціяхъ KHS и KHSe посредствомъ K^2S или K^2Se, мы получимъ сѣрнистыя или селенистыя соединенія спиртныхъ радикаловъ, т. е. тѣла, которыя относятся къ меркаптанамъ, какъ обыкновенный эѳиръ относится къ спирту.

$$\underset{\text{хлористый этилъ.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\ Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{сѣрнистый калій.}}{\left.\begin{matrix}K\\ K\end{matrix}\right\}S} = \underset{\text{хлористый калій.}}{2KCl} + \underset{\text{сѣрнистый этилъ.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\ C^2H^5\end{matrix}\right\}S}$$

Замѣщая K^2S посредствомъ K^2S^2, мы получимъ двусѣрнистое соединеніе спиртнаго радикала $\left.\begin{matrix}R'\\R'\end{matrix}\right\}S^2$.

Меркаптаны дѣйствуютъ на окись ртути; основываясь на этомъ дали имъ названіе, происходящее отъ латинскихъ словъ mercurium captans. Меркаптаны суть жидкости, съ сильнымъ и непріятнымъ запахомъ, имѣющимъ нѣсколько луковый оттѣнокъ. Калій и натрій выдѣляютъ изъ нихъ водородъ, образуя металлическія производныя.

Меркаптаны, какъ и другія два тіосоединенія *), при дѣйствіи азотной кислоты, соединяются съ тремя атомами кислорода, превращаясь въ сѣрнистоэтиловую кислоту:

$$2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}S\right) + 3\left(\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5SO^2\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

меркаптанъ. кислородъ. сѣрнисто-этиловая кислота.

Тѣла, происходящія отъ этой реакціи, прежде ошибочно принимались за кислые эѳиры сѣрнистой кислоты. Справедливѣе смотрѣть на нихъ, какъ на одноатомныя кислоты, радикалъ которыхъ образовался путемъ присоединенія сульфурила (SO^2) къ спиртному радикалу. Они представляютъ собою одноосновныя кислоты, аналогичныя пропіоновой кислотѣ, въ которой двухатомная группа CO'' замѣщена группою $SO^2{}''$:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5(SO^2{}'')'\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}C^2H^5(CO'')'\\H\end{matrix}\right\}O$$

сѣрнисто-этиловая кислота. пропіоновая кислота.

Эти кислоты получаются также при окисленіи двусѣрнистыхъ соединеній спиртныхъ радикаловъ:

$$2\left(\left.\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right\}S^2\right) + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) + 5\left(\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\right) = 4\left(\left.\begin{matrix}[CH^3(SO^2{}'')]'\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

двусѣрнистый метилъ. вода. кислородъ. сѣрнистометиловая кислота.

Селенистые меркаптаны весьма пахучи и мало изслѣдованы. Это суть жидкости, сходныя по свойствамъ съ меркаптаномъ, но различіе ихъ отъ послѣднихъ, при всемъ сходствѣ, весьма велико, что зависитъ отъ большаго сходства Se и Te съ металлами.

Селенистыя и теллуристыя соединенія спиртныхъ радикаловъ играютъ роль сложныхъ радикаловъ. Они могутъ прямо соединяться съ хлоромъ, бромомъ и кислородомъ:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}Se + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}Se, Cl^2$$

селенистый этилъ. хлоръ. хлористый селенъ-этилъ.

*) Тіосоединенія суть такія, въ которыхъ кислородъ замѣщенъ сѣрою.

$$\left(\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}Te\Big) + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = 2\left(\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}TeO\Big)$$

теллуристый этилъ. кислородъ. окись теллурэтила.

Эти окислы вступаютъ съ кислотами въ реакцію двойнаго разложенія, образуя соли. Двубромистые и двухлористые селенэтилъ и теллурэтилъ указываютъ на четырехатомный характеръ теллура и селена, подтверждаемый также соединеніями: $SeCl^4$ и $TeCl^4$, какъ мы видѣли уже прежде.

Двухатомные меркаптаны и ихъ эѳиры. — Двухатомные меркаптаны, т. е. сѣрнистыя производныя гликолей получаются при дѣйствіи вторыхъ бромангидритовъ гликолей на сульфгидраты металловъ щелочей:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^{4\prime\prime}\\Br^2\end{matrix}\right\} + 2\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S\Big) = 2\left(\begin{matrix}K\\Br\end{matrix}\right\}\Big) + \left.\begin{matrix}C^2H^{4\prime\prime}\\H^2\end{matrix}\right\}S^2$$

бромистый этиленъ. сульфгидратъ калія. бромистый калій. этиленовый меркаптанъ.

Эти соединенія мало изслѣдованы.

Сѣрнистыя соединенія двухатомныхъ спиртныхъ радикаловъ получаются такимъ же образомъ, замѣняя въ предъидущей операціи KHS посредствомъ K^2S.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^{4\prime\prime}\\Br^2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S = 2\left(\begin{matrix}K\\Br\end{matrix}\right\}\Big) + C^2H^{4\prime\prime}S$$

бромистый этиленъ. сѣрнистый калій. бромистый калій. сѣрнистый этиленъ.

Одно изъ этихъ соединеній хорошо извѣстно; это сѣрнистый этиленъ, изслѣдованный г. Крафтсомъ (Crafts). Этотъ химикъ нашелъ, что сѣрнистый этиленъ способенъ прямо соединяться съ бромомъ, образуя соединеніе $C^2H^4SBr^2$, которое, въ соприкосновеніи съ водою, разлагается на бромистый водородъ и на окись сѣрнистаго этилена.

$$C^2H^4SBr^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = 2\left(\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\right\}\Big) + C^2H^4SO$$

бромосѣрнистый этиленъ. вода. бромистый водородъ. окись сѣрнистаго этилена.

Та же окись C^2H^4SO получается при нагрѣваніи сѣрнистаго этилена съ одноводною азотною кислотою до 100°. Она кристаллизуется и растворима въ водѣ. Ѣдкое кали разлагаетъ ее.

При 150° азотная кислота превращаетъ эту окись въ другую кристаллическую окись $C^2H^4SO^2$, совершенно нерастворимую въ водѣ. Эта послѣдняя окись растворяется въ дымящей азотной кислотѣ, изъ котораго она снова выдѣляется дѣйствіемъ воды. Ѣдкое кали ее также растворяетъ, но изъ этого раствора она снова не выдѣляется кислотами. Кажется, будто ѣдкое кали превращаетъ ее въ новое соединеніе, имѣющее свойства слабой кислоты.

Трехатомные меркаптаны (тіоглицерины).—Эти тѣла получаются при дѣйствіи третьяго хлорангидрита глицериновъ на сульфогидратъ калія. Соединенія эти мало изслѣдованы.

Псевдоспирты.

Въ формулахъ, принятыхъ нами для изображенія состава спиртовъ, мы всегда допускали существованіе сложнаго радикала, атомность котораго равна числу атомовъ типическаго водорода, заключающихся въ этихъ спиртахъ. Этотъ взглядъ на составъ спиртовъ былъ впервые высказанъ г. Либихомъ. Извѣстно, что г. Дюма иначе смотрѣлъ на строеніе этихъ тѣлъ; онъ смотрѣлъ на спирты, какъ на соединеніе углеродистыхъ водородовъ, аналогичныхъ этилену, съ водою.

Составъ обыкновеннаго спирта можетъ быть, слѣдовательно, выраженъ, смотря по теоретическому воззрѣнію, въ слѣдующихъ формулахъ:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O \qquad C^2H^4.\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

теорія г. Либиха. теорія г. Дюма.

Но теорія г. Либиха полнѣе и легче объясняетъ реакціи спиртовъ, чѣмъ теорія г. Дюма, поэтому химики почти исключительно прибѣгали, для выраженія состава спиртовъ, къ формуламъ, которыя выводятся изъ этой теоріи. Однако, въ послѣднее время г. Вюрцу удалось открыть классъ соединеній, изомерныхъ настоящимъ спиртамъ, химическія свойства которыхъ возможно понять только въ такомъ случаѣ, когда допустимъ для нихъ тѣ раціональныя формулы, которыя въ прежнія времена предложены были г. Дюма для изображенія состава настоящихъ спиртовъ. Г. Вюрцъ назвалъ эти тѣла псевдо-спиртами (pseudo-alcools).

Въ нынѣшнее время извѣстны не только псевдо-спирты, изомерные настоящимъ спиртамъ, но также псевдо-гликоли, изомерные гликолямъ, и, вѣроятно, со временемъ удастся добыть соединенія, изомерныя спиртамъ съ атомностью болѣе высокою.

Способъ добыванія. — 1) Всякій разъ, когда примѣняютъ второй способъ добыванія одноатомныхъ спиртовъ къ углеродистымъ водородамъ, за исключеніемъ только этилена и пропилена, то получаютъ не настоящій спиртъ, а тѣло изомерное ему, т. е. псевдоспиртъ, производятъ ли работу при посредствѣ хлористоводородныхъ соединеній углеродистыхъ водородовъ или при посредствѣ сѣрной кислоты.

2) Обрабатывая четырехатомные углеродистые водороды C^nH^{2n-2} іодистоводородною кислотою, мы можемъ соединить ихъ съ одною или

двумя частицами іодистаго водорода, какъ показано было выше. Подвергая эти соединенія сначала дѣйствію уксусносеребряной соли, а потомъ дѣйствію ѣдкаго кали, мы получимъ одноатомный псевдоспиртъ состава C^nH^{2n-2}, H^2O, если въ реакцію введено соединеніе съ одною частицею іодистаго водорода, и псевдогликоль состава C^nH^{2n-2}, $2H^2O$, если въ реакцію вступило соединеніе углеродистаго водорода съ двумя частицами іодистаго водорода.

Свойства одноатомныхъ псевдоспиртовъ. — 1) При дѣйствіи крѣпкой сѣрной кислоты псевдоспирты разлагаются на воду и на тотъ углеродистый водородъ, изъ котораго они образовались. Настоящіе спирты при тѣхъ же условіяхъ производятъ кислый эѳиръ сѣрной кислоты, образующій, при насыщеніи баритомъ, соль, хорошо кристаллизующуюся.

2) При нагрѣваніи до 200° — 250° псевдоспирты распадаются на углеродистый водородъ и воду:

$$\underset{\text{гидратъ амилена.}}{C^5H^{10},H^2O} = \underset{\text{амиленъ.}}{C^5H^{10}} + \underset{\text{вода.}}{H^2O}$$

Настоящіе спирты хорошо выдерживаютъ дѣйствіе высокой температуры.

3) При дѣйствіи свободнаго брома псевдоспирты разлагаются на воду и бромистое соединеніе углеродистаго водорода. Подобное же дѣйствіе производитъ также хлоръ; но реакція въ этомъ случаѣ сопровождается образованіемъ второстепенныхъ продуктовъ.

$$\underset{\text{гидратъ бутилена.}}{C^4H^8, H^2O} + \underset{\text{бромъ.}}{\left.\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{бромистый бутиленъ.}}{C^4H^8Br^2} + \underset{\text{вода.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Настоящіе спирты при дѣйствіи брома или хлора выдѣляютъ два атома H, превращаясь въ продукты металептическаго замѣщенія.

4) Натрій выдѣляетъ изъ псевдоспиртовъ водородъ, заступая мѣсто его. По отношенію къ этому металлу, псевдоспирты не отличаются отъ настоящихъ спиртовъ.

5) Обрабатывая псевдоспирты уксусною кислотою, въ запаянномъ сосудѣ и при высокой температурѣ, мы получимъ воду, углеродистый водородъ и весьма небольшое количество соотвѣтствующаго эѳира уксусной кислоты.

6) Кислоты: хлористо, бромисто и іодистоводородныя разлагаютъ псевдоспирты, при обыкновенной температурѣ, образуя соединенія съ углеродистыми водородами, въ нихъ заключающимися, и выдѣляя воду. Соединенія съ іодистымъ водородомъ (іодгидраты), образующіяся этимъ путемъ, тожественны продуктамъ, происходящимъ при непосредственномъ дѣйствіи іодистаго водорода на углеродистые водороды.

$$C^5H^{10},H^2O + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = C^5H^{10}\left\{\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

гидратъ амилена. хлористый водородъ. хлористоводородный амиленъ. вода.

7) Точки кипѣнія этихъ соединеній суть нѣсколькими градусами ниже точекъ кипѣнія галоидангидритовъ настоящихъ спиртовъ, которымъ они изомерны.

8) Іодгидраты псевдоспиртовъ дѣйствуютъ на влажную окись серебра при обыкновенной температурѣ, между тѣмъ, какъ іодангидриты настоящихъ спиртовъ реагируютъ на это тѣло только при нагрѣваніи, образуя спиртъ и небольшое количество эѳира. Іодгидраты, въ этомъ случаѣ, образуютъ псевдоспирты, нѣкоторое количество вещества, которое, по свойствамъ и составу, такъ же относится къ псевдоспиртамъ, какъ обыкновенные эѳиры къ настоящимъ спиртамъ, и нѣсколько свободнаго углеродистаго водорода.

9) Уксусносеребряная соль дѣйствуетъ на іодангидриты спиртовъ только при нагрѣваніи, образуя уксусный эѳиръ; но онъ реагируетъ при обыкновенной температурѣ на іодгидраты, образуя уксусный эѳиръ псевдоспирта, и возстановляя нѣкоторое количество углеродистаго водорода.

10) Іодгидраты разлагаются, при возвышенной температурѣ, на іодистоводородную кислоту и углеродистый водородъ; между тѣмъ, какъ іодангидриты спиртовъ отличаются значительнымъ постоянствомъ.

11) При нагрѣваніи со спиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали, іодгидраты разлагаются, образуя воду, іодистый калій и углеродистый водородъ:

$$C^4H^8,HI + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = C^4H^8 + \left.\begin{matrix}K\\I\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

іодгидратъ бутилена. ѣдкое кали. бутиленъ. іодистый калій. вода.

Іодангидриты настоящихъ спиртовъ образуютъ, при этихъ условіяхъ, смѣшанные эѳиры:

$$\left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\I\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\I\end{matrix}\right\}$$

іодистый амилъ. спиртъ. ѣдкое кали. окись этиль-амила. вода. іодистый калій.

12) Эѳиры псевдо-спиртовъ раздѣляютъ въ нѣкоторой степени свойства этихъ тѣлъ. Они разлагаются при высокой температурѣ и превращаются, при дѣйствіи іодистоводородной кислоты, въ іодгидратъ и воду. Этими свойствами они отличаются отъ эѳировъ настоящихъ спиртовъ.

13) При дѣйствіи окисляющихъ средствъ на псевдоспирты образуются углеродистые водороды, содержащіе менѣе углерода и тожественные тѣмъ соединеніямъ, которыя происходятъ при непосредственномъ окисленіи углеродистаго водорода, заключающагося въ гидратѣ. Алдегидовъ и кислотъ при этой реакціи не образуется.

14) Плотность пара амиленоваго хлоргидрата соотвѣтствуетъ двумъ объемамъ, какъ во всѣхъ хорошо извѣстныхъ тѣлахъ. При высокой температурѣ плотность эта соотвѣтствуетъ, однако, четыремъ объемамъ, потому что хлоргидратъ разлагается на свободную хлористоводородную кислоту и углеродистый водородъ. Если понизить температуру, то часть кислоты и часть углеродистаго водорода снова соединяются.

Свойства одноатомныхъ псевдо-спиртовъ, соотвѣтствующихъ формулѣ $C^nH^{2n}O$ мало изслѣдованы; они, вѣроятно, аналогичны вышеописаннымъ.

Свойства псевдогликолей. — Свойства этихъ соединеній также не достаточно изслѣдованы. Псевдогликоли отличаются отъ настоящихъ гликолей преимущественно слѣдующимъ свойствомъ: гликоли, при дѣйствіи хлористаго водорода, вымѣниваютъ только одну частицу HO на одинъ атомъ Cl, образуя хлоргидрины, между тѣмъ, какъ псевдо-гликоли, при тѣхъ же условіяхъ, вымѣниваютъ 2HO на 2Cl, превращаясь въ дихлоргидрины:

$$\left.\begin{matrix} C^5H^{10''} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} C^5H^{10''} \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Cl

амиловый гликоль. — хлористый водородъ. — вода. — хлоргидринъ амилгликоля.

$$C^6H^{10},\left.\begin{matrix} H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2 + 2\left(\left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}\right) = 2\left(\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O\right) + C^6H^{10},\left.\begin{matrix} H^2 \\ Cl^2 \end{matrix}\right\}$$

дигидратъ діаллила. — хлористый водородъ. — вода. — дихлоргидратъ діаллила.

Строеніе псевдоспиртовъ. — Г. Вюрцъ принимаетъ, что въ обыкновенныхъ спиртахъ всѣ атомы водорода, за исключеніемъ типическихъ, непосредственно соединены съ углеродомъ, между тѣмъ, какъ атомы типическаго водорода соединены съ этимъ элементомъ чрезъ посредство кислорода, связаннаго съ углеродомъ только однимъ изъ его центровъ притяженія. Строеніе псевдоспиртовъ, по мнѣнію этого ученаго, въ сущности такое же, съ тою лишь разницею, что нѣкоторые изъ атомовъ водорода въ радикалѣ, числомъ равные количеству атомовъ типическаго водорода, слабѣе соединены съ углеродомъ, чѣмъ въ настоящихъ спиртахъ, почему они и могутъ легче отдѣлиться. Изъ этого слѣдуетъ, что псевдоспирты, хотя они и не представляютъ пря-

маго соединенія углеродистыхъ водородовъ съ водою, въ дѣйствительности, однако, показываютъ, при реакціяхъ, свойства подобныхъ соединеній.

Основываясь на этой гипотезѣ, можно изобразить составъ псевдоспиртовъ въ раціональныхъ формулахъ, похожихъ на ту, которая была предложена г. Вюрцомъ для амиловаго псевдоспирта: $\left.\begin{matrix}[(C^5H^{10})H]' \\ H\end{matrix}\right\}O$.

Раціональная формула діамиловаго псевдоспирта должна быть, слѣдовательно, слѣдующая: $\left.\begin{matrix}[(C^6H^{10})H^2]'' \\ H^2\end{matrix}\right\}O^2$.

Такъ какъ псевдо-спирты, при реакціяхъ, показываютъ свойства такихъ тѣлъ, которыя заключаютъ въ себѣ воду, то можно ихъ назвать гидратами тѣхъ углеродистыхъ водородовъ, изъ которыхъ они образовались. Основываясь на этомъ, можно назвать амиловый псевдоспиртъ гидратомъ амилена, діаллиловый псевдогликоль дигидратомъ діаллила и т. д.

По нынѣшнее время извѣстны слѣдующіе псевдоспирты:

Псевдоспиртъ бутиловый	$\left.\begin{matrix}[(C^4H^8)H]' \\ H\end{matrix}\right\}O$
Псевдоспиртъ амиловый	$\left.\begin{matrix}[(C^5H^{10})H]' \\ H\end{matrix}\right\}O$
Псевдоспиртъ гексиловый . . .	$\left.\begin{matrix}[(C^6H^{12})H]' \\ H\end{matrix}\right\}O$
Псевдоспиртъ діаллиловый . . .	$\left.\begin{matrix}[(C^6H^{10})H]' \\ H\end{matrix}\right\}O$
Псевдогликоль діаллиловый . . .	$\left.\begin{matrix}[C^6H^{10})H^2]'' \\ H^2\end{matrix}\right\}O^2$.

Октиловый псевдоспиртъ еще не добытъ. При дѣйствіи окиси серебра на октиленовый іодгидратъ образуется октиленъ и слѣды кислороднаго соединенія.

Есть нѣсколько тѣлъ, которыя, по свойствамъ, стоятъ весьма близко къ псевдоспиртамъ. Сюда относится ментонъ $C^{10}H^{20}O$, или камфороподобный стеароптенъ летучаго масла перечной мяты, и различные гидраты терпентиннаго масла.

Ментонъ $C^{10}H^{20}O$ есть псевдогликолъ изъ ряда $C^nH^{2n}O$; онъ не соединяется съ водородомъ въ моментѣ образованія и долженъ быть поэтому принимаемъ за соединеніе насыщенное.

СЛОЖНЫЕ АММОНІАКИ.

Сложными аммоніаками, или аминами, называютъ такія тѣла, которыя происходятъ отъ аммоніака NH^3, чрезъ замѣщеніе водорода его спиртовыми радикалами. Сверхъ того, существуютъ органическія основанія, которыя происходятъ не отъ аммоніака, но отъ гидрата аммонія $\left.\begin{matrix}NH^4\\H\end{matrix}\right\}O$.

Амины могутъ происходить отъ одной, двухъ, трехъ, четырехъ.... п частицъ аммоніака, въ такомъ случаѣ ихъ называютъ моноаминами, діаминами, тріаминами, тетраминами и т. д., выражая этими названіями различную степень сгущенія.

Можно, слѣдовательно, классифицировать амины по степени ихъ сгущенія, т. е. можно изучать въ послѣдовательномъ порядкѣ сначала моноамины, потомъ діамины, тріамины и т. д. Такъ какъ, однако, многоатомные спирты могутъ образовать моноамины точно такъ, какъ спирты одноатомные, то мы считаемъ полезнымъ сгруппировать въ нашемъ этюдѣ всѣ аммоніаки, происходящіе отъ спиртовъ одинаковой атомности, независимо отъ степени ихъ сгущенія, въ одинъ классъ.

Азотъ органическихъ основаній можетъ быть замѣщенъ фосфоромъ, мышьякомъ или сурьмою; отъ этого замѣщенія образуется новый классъ соединеній, также подлежащій нашему изученію. Этотъ классъ послужитъ намъ переходомъ отъ аммоніачныхъ производныхъ спиртныхъ радикаловъ къ новому классу соединеній этихъ радикаловъ съ металлами и металлоидами, не принадлежащихъ къ семейству азота.

Амины, производимые отъ спиртовыхъ радикаловъ.

Радикалы одноатомныхъ спиртовъ суть всегда одноатомны. Амины этого класса тѣлъ не могутъ, слѣдовательно, содержать радикалы, насыщаемость которыхъ была бы выше единицы. Они всегда происходятъ отъ одной частицы аммоніака, и принадлежатъ, слѣдовательно, къ моноаминамъ.

Водородъ въ аммоніакѣ $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ можетъ быть замѣщенъ цѣликомъ или только частью радикаломъ того же спирта или радикалами различныхъ спиртовъ. Обозначимъ три различные спиртовые радикала знаками: R, R', R''; изъ предъидущаго слѣдуетъ, что они могутъ войти въ составъ слѣдующихъ соединеній:

$$\left.\begin{matrix}R\\H\\H\end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix}R\\R'\\H\end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix}R\\R'\\R''\end{matrix}\right\}N$$

Кромѣ того, четыре атома водорода въ гидратѣ аммонія $\left.\begin{matrix}NH^4\\H\end{matrix}\right\}O$ могутъ быть замѣщены четырьмя спиртовыми радикалами, тожественными или различными. При этомъ могутъ образоваться соединенія такого состава: $\left.\begin{matrix}RR'R''R'''N\\H\end{matrix}\right\}O$.

Тѣла, соотвѣтствующія формулѣ $\left.\begin{matrix}R\\H\\H\end{matrix}\right\}N$, получили названіе первичныхъ моноаминовъ или амидныхъ основаній; тѣла состава $\left.\begin{matrix}R\\R'\\H\end{matrix}\right\}N$ названы вторичными моноаминами, или имидными основаніями; тѣла формулы $\left.\begin{matrix}R\\R'\\R''\end{matrix}\right\}N$ — третичными моноаминами, или нитриловыми основаніями. Тѣла же четвертой группы, общая формула которыхъ есть $\left.\begin{matrix}RR'R''R'''N\\H\end{matrix}\right\}O$, извѣстны подъ общимъ названіемъ гидратовъ тетрааммонія.

Добываніе первичныхъ моноаминовъ. — Эти тѣла могутъ быть добыты способами, предложенными гг. Вюрцомъ, Гофманомъ, Зининомъ и Мендіусомъ. Нѣкоторыя изъ этихъ соединеній могутъ, впрочемъ, образоваться при реакціяхъ, въ которыхъ нѣтъ ничего общаго.

Способъ г. Вюрца. — Если перегонять смѣсь ціановой кислоты съ избыткомъ щелочи, то получается угольная соль металла щелочей и аммоніакъ.

$$\underset{\text{ціановая кислота.}}{\left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{ѣдкое кали.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{углекалievая соль.}}{\left.\begin{matrix}CO''\\K^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{аммоніакъ.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N.}$$

Точно такое же разложеніе происходитъ и съ ціановыми эѳирами, содержащими, вмѣсто водорода, спиртовый радикалъ, только вмѣсто аммоніака отдѣляется летучее тѣло, представляющее собою аммоніакъ, въ которомъ одинъ атомъ водорода замѣщенъ спиртовымъ радикаломъ:

$$\left.\begin{matrix}CN\\R\end{matrix}\right\}O + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}CO''\\K^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}R\\H\\H\end{matrix}\right\}N.$$

ціановый эѳиръ. — ѣдкое кали. — углекаліевая соль. — первичный моноаминъ.

Этотъ способъ полученія органическихъ аммоніаковъ ясно доказываетъ, что они равны аммоніаку, въ которомъ водородъ замѣщенъ остатками спиртовъ. Всѣ первичные сложные аммоніаки могутъ быть добыты этимъ способомъ, собирая летучій продуктъ реакціи въ соляной кислотѣ. Полученное этимъ путемъ соединеніе съ хлористымъ водородомъ просушиваютъ и извлекаютъ изъ него летучее основаніе, точно такимъ же образомъ, какъ извлекаютъ аммоніакъ изъ нашатыря.

Способъ г. Гофмана. — Г. Гофманъ смѣшиваетъ спиртовой растворъ амоніака съ іодангидритомъ спирта. При нагрѣваніи этой смѣси (особенно въ запаянной трубкѣ) образуется первичный сложный аммоніакъ и соединеніе его съ іодистымъ водородомъ.

$$\left.\begin{matrix}R\\I\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}R\\H\\H\end{matrix}\right\}N, HI = \left.\begin{matrix}R\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}N, I.$$

іодангидритъ спирта. — аммоніакъ. — іодистое соединеніе первичнаго сложнаго аммонія.

Изъ іодистаго соединенія выдѣляютъ сложный аммоніакъ, нагрѣвая эту соль съ известью.

Способъ г. Мендіуса. — Г. Мендіусъ добываетъ первичные аммоніаки, подвергая эѳиры синильной кислоты (нитрилы жирныхъ кислотъ) дѣйствію водороднаго газа in statu nascenti. Вслѣдствіе этой реакціи образуется основаніе, которое содержитъ уже не спиртовый радикалъ эѳира синильной кислоты, но первый высшій гомологъ этого радикала.

$$\left.\begin{matrix}CH^3\\CN\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}N.$$

ціанистый метилъ (ацетонитрилъ.) — водородъ. — этилъ-аминъ.

Дѣйствительно, общая формула нитрилей жирныхъ кислотъ есть $C^nH^{2n-1}N$, а общая формула моноаминовъ есть $C^nH^{2n+1+3}N$; слѣдовательно, къ нитрилу нужно прибавить H^4, чтобы получить моноаминъ. Чтобы произвести эту реакцію, смѣшиваютъ нитрилъ съ сѣрною кислотою и цинкомъ. Мы уже видѣли, что ацетонитрилъ C^2H^3N превращается этимъ способомъ въ этиламинъ. Этотъ способъ важенъ потому,

что даетъ возможность переходить отъ нисшихъ гомологовъ къ высшимъ.

Способъ г. Зинина.—Способы, описанные въ предъидущемъ, примѣнимы ко всѣмъ рядамъ, спирты которыхъ извѣстны, между тѣмъ какъ способъ г. Зинина по настоящее время оказался примѣнимымъ только къ ряду ароматическому и къ рядамъ, содержащимъ еще менѣе водорода. Въ настоящее время, однако, извѣстно, что хлоропикринъ $C(NO^2)Cl^3$, по способу г. Зинина, можно превратить въ соотвѣтствующій сложный аммоніакъ — метиламинъ.

Способъ г. Зинина заключается въ слѣдующемъ: обрабатываютъ основной углеродистый водородъ ряда азотною кислотою, и полученный продуктъ нитроваго замѣщенія подвергаютъ дѣйствію агентовъ возстановленія. Тогда нитросоединеніе, теряя свой кислородъ, соединяется съ двумя атомами водорода, и превращается въ аммоніакъ, содержащій тотъ одноатомный радикалъ, который образовался изъ углеродистаго водорода, подвергнутаго нитровому замѣщенію.

Прим. $\underset{\text{толуэнъ.}}{C^7H^8} + \underset{\text{азотная кислота.}}{NHO^3} = \underset{\text{нитротолуэнъ.}}{C^7H^7(NO^2)} + \underset{\text{вода.}}{H^2O}$

$$\underset{\text{нитротолуэнъ.}}{C^7H^7(NO^2)} + \underset{\text{водородъ.}}{3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{вода.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{толуидинъ.}}{\left.\begin{matrix}C^7H^7\\H\\H\end{matrix}\right\}N}$$

Реакція возстановленія можетъ быть произведена различными веществами. Можно употреблять сѣрнистый водородъ или спиртовой растворъ сѣрнистоводороднаго аммоніака; въ этомъ случаѣ сѣра выдѣляется, а водородъ, въ моментѣ образованія, производитъ вышеуказанную реакцію.

$$\underset{\text{нитробензинъ.}}{C^6H^5(NO^2)} + \underset{\text{сѣрнистый водородъ.}}{3H^2S} = \underset{\text{анилинъ.}}{\left.\begin{matrix}C^6H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}N} + \underset{\text{вода.}}{2H^2O} + \underset{\text{сѣра.}}{3S.}$$

Вмѣсто сѣрнистаго водорода, можно взять смѣсь спиртоваго раствора хлористаго водорода съ цинкомъ (Гофманъ), или смѣсь желѣзныхъ опилковъ съ уксусною кислотою (Бешанъ), или смѣсь олова съ хлористоводородною кислотою (Вильбрантъ и Бейльштейнъ) *). Реакція, открытая г. Зининымъ, имѣетъ большое значеніе въ практикѣ, потому что она обыкновенно идетъ весьма легко и чисто. Кромѣ того,

*) Кромѣ упомянутыхъ веществъ, можно употреблять амальгаму натрія или іодистоводородную кислоту. Въ послѣднемъ случаѣ іодъ переходитъ въ свободное состояніе.

реакція эта имѣетъ великую важность, въ смыслѣ теоретическомъ, потому что она ясно показываетъ, что изучаемыя нами тѣла суть не что иное, какъ производныя отъ амміака. Дѣйствительно, при дѣйствіи сѣрнистаго водорода на кислоты: азотную и азотистую, образуется аммоніакъ, а органическія нитросоединенія, при томъ же условіи, могутъ дать только такіе аммоніаки, въ которыхъ часть водорода замѣщена остаткомъ нитроваго тѣла.

Въ послѣднее время удалось г. Каницдаро добыть первичные аммоніаки бензойнаго ряда по способамъ гг. Вюрца, Гофмана и Зинина. Кромѣ того этотъ химикъ нашелъ, что алкалоиды, добытые по первымъ двумъ способамъ, тожественны, и что они изомерны продукту, полученному по третьему способу. Послѣднее соединеніе отличается отъ первыхъ двухъ тѣмъ, что характеръ основанія въ немъ слабѣе выраженъ.

Образованіе первичныхъ моноаминъ при другихъ реакціяхъ.— Если подвергнуть нѣкоторыя органическія вещества, содержащія азотъ, сухой перегонкѣ (смѣшавъ органическое вещество предварительно съ сильною щелочью, или взявъ его безъ примѣси этого вещества), то образуются летучіе алкалоиды этого класса. Кофеинъ и морфинъ, напр., даютъ при этой реакціи метиламинъ; каменноугольное масло содержитъ анилинъ. Маслянистая жидкость (Oleum animale Dippeli), получаемая при сухой перегонкѣ рога, кожи и крови животныхъ, содержитъ анилинъ, метиламинъ, бутиламинъ и т. д. Гніеніе нѣкоторыхъ азотистыхъ веществъ также сопровождается образованіемъ сложныхъ аммоніаковъ; сельдяной разсолъ, напр., содержитъ триметиламинъ. Эти реакціи могутъ служить полезнымъ указаніемъ для производства нѣкоторыхъ органическихъ основаній, но общаго характера онѣ не представляютъ.

Добываніе вторичныхъ моноаминовъ. — Вторичные моноамины, въ настоящее время, приготовляются исключительно только по способу г. Гофмана. Для этого нагрѣваютъ, въ запаянной трубкѣ, смѣсь спиртнаго іодангидрита съ первичнымъ моноаминомъ. Реакція происходитъ такъ же, какъ при дѣйствіи спиртнаго іодангидрита на аммоніакъ.

$$\left.\begin{matrix}R\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}R'\\I\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}R\\R'\\H\end{matrix}\right\}N,HI = \left.\begin{matrix}R\\R'\\H\\H\end{matrix}\right\}N,I$$

первичный моноаминъ. — іодангидритъ спирта. — іодистоводородное соединеніе вторичнаго моноамина.

Извлекаютъ основаніе изъ этого соединенія такимъ же путемъ, какъ получаютъ алкалоиды первичные.

Добывание третичныхъ моноаминовъ. — Они также добываются по способу г. Гофмана, нагрѣвая вторичный моноаминъ съ спиртнымъ іодангидритомъ; изъ образующагося іодистаго соединенія выдѣляютъ алкалоидъ обыкновеннымъ путемъ.

$$\left.\begin{matrix}R\\R'\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}R''\\I\end{matrix}\right\} = \underbrace{\left.\begin{matrix}R\\R'\\R''\end{matrix}\right\}N,HI = \left.\begin{matrix}R\\R'\\R''\\H\end{matrix}\right\}N,I}$$

вторичный моноаминъ. іодангидритъ спирта. іодистоводородное соединеніе третичнаго моноамина.

Добываніе гидратовъ тетраммонія.—При нагрѣваніи спиртнаго іодангидрита съ третичнымъ основаніемъ, два эти тѣла вступаютъ въ непосредственное соединеніе между собою и получается кристаллическое тѣло, состоящее изъ іодистаго тетраммонія:

$$\left.\begin{matrix}R\\R'\\R''\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}R'''\\I\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}R\\R'\\R''\\R'''\end{matrix}\right\}N,I$$

третичный моноаминъ. іодангидритъ спирта. іодистое соединеніе тетраммонія.

При перегонкѣ этого соединенія съ ѣдкимъ кали не удается получить этотъ гидратъ въ отдѣльномъ состояніи, потому что онъ при высокой температурѣ разлагается. Но ежели дѣйствовать на водный растворъ іодистаго соединенія окисью серебра, то образуется іодистое серебро и искомый гидратъ получится въ растворѣ. Послѣ процѣживанія жидкости и выпариванія ея въ безвоздушномъ пространствѣ гидратъ выдѣлится въ видѣ кристалловъ:

$$2\left[\left.\begin{matrix}R\\R'\\R''\\R'''\end{matrix}\right\}N,I\right] + \left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

іодистое соединеніе тетраммонія. окись серебра. вода.

$$= 2\left(\left.\begin{matrix}Ag\\I\end{matrix}\right\}\right) + 2\left[\left.\begin{matrix}(RR'R''R'''N)'\\H\end{matrix}\right\}O\right]$$

іодистое серебро, гидратъ тетраммонія.

Отдѣленіе моноаминовъ различныхъ степеней другъ отъ друга. — При дѣйствіи спиртнаго галоидангидрита на спиртово растворъ аммоніака произойдетъ реакція, которая, впрочемъ, далеко не такъ проста, какъ мы выше предполагали. Въ дѣйствительности образуется не только первая, но всѣ возможныя степени замѣщенія, и получается смѣсь

первичныхъ, вторичныхъ, третичныхъ и четверичныхъ іодистыхъ соединеній производныхъ аммонія, какъ видно изъ нижеслѣдующаго уравненія:

$$10NH^3 + 10\begin{pmatrix}R\\ I\end{pmatrix} = \left.\begin{matrix}R\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}N,I + \left.\begin{matrix}R\\R\\H\\H\end{matrix}\right\}N,I$$

аммоніакъ. — іодангидритъ спирта. — іодистое соединеніе первичнаго аммонія. — іодистое соединеніе вторичнаго аммонія.

$$+ \left.\begin{matrix}R\\R\\R\\H\end{matrix}\right\}N,I + \left.\begin{matrix}R\\R\\R\\R\end{matrix}\right\}N,I + 6\left[\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}N,I\right]$$

іодистое соединеніе третичнаго аммонія. — іодистое соединеніе четверичнаго аммонія. — іодистый аммоній,

Чтобы отдѣлить эти тѣла другъ отъ друга г. Гофманъ подвергаетъ ихъ сначала перегонкѣ съ ѣдкимъ кали. При этомъ іодистыя соединенія разлагаются; аммоніаки переходятъ въ свободное состояніе и перегоняются, а гидратъ тетрааммонія, разлагаясь во время перегонки, образуетъ новое количество третичнаго основанія:

$$Пр.: \left.\begin{matrix}(C^2H^5)^4N\\ H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + C^2H^4$$

гидратъ тетраэтиламмонія. — тріэтиламинъ. — вода. — этиленъ.

Продуктъ перегонки содержитъ аммоніаки трехъ первыхъ степеней. Смѣсь обрабатываютъ щавелевымъ этиломъ; тогда первичное основаніе вступаетъ въ реакцію двойнаго разложенія и образуется осадокъ, состоящій изъ оксамида $\left.\begin{matrix}C^2O^{2\prime\prime}\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}N^2$, въ которомъ два атома водорода замѣщены двумя атомами того радикала, который заключался въ основаніи:

$$2(NH^2R) + \left.\begin{matrix}C^2O^{2\prime\prime}\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}C^2O^{2\prime\prime}\\R^2\\H^2\end{matrix}\right\}N^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}\right)O$$

первичный аммоніакъ. — щавелевый этилъ. — оксамидъ, въ которомъ H^2 замѣщены R^2. — спиртъ.

Осадокъ собираютъ, обмываютъ спиртомъ и водою, и пере-

гоняютъ ѣдкимъ кали. Тогда образуется первичное основаніе въ чистомъ видѣ:

$$\left.\begin{matrix}C^2O^{2\prime\prime}\\R^2\\H^2\end{matrix}\right\}N^2 + 2\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\Big\}O\right) = \left.\begin{matrix}C^2O^{2\prime\prime}\\K^2\end{matrix}\right\}O^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}R\\H\\H\end{matrix}\right\}N\right)$$

оксамидъ, въ которомъ H^2 замѣщены R^2. — ѣдкое кали. — щавелевый калій. — первичное основаніе.

Вторичный аммоніакъ въ присутствіи щавелеваго этила также вступаетъ въ реакцію двойнаго разложенія, образуя амидъ щавелевой кислоты $\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}C^2O^{2\prime\prime}\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O\right)\\H\\H\end{matrix}\right\}N$, въ которомъ H^2 замѣщены двумя атомами того радикала, который заключается во вторичномъ аммоніакѣ:

$$\left.\begin{matrix}C^2O^{2\prime\prime}\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}R\\R\\H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}C^2H^2\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}C^2O^{2\prime\prime}\\C^2H^2\end{matrix}\right\}O\right)'\\R\\R\end{matrix}\right\}N$$

Это тѣло при обыкновенныхъ условіяхъ находится въ жидкомъ состояніи и легко отдѣляется отъ твердаго осадка, употребляемаго для производства первичнаго аммоніака; оно также легко можетъ быть отдѣлено отъ третичнаго аммоніака, на котораго щавелевый этилъ не дѣйствуетъ, взявъ въ разсужденіе большое различіе въ точкахъ кипѣнія, представляемое двумя этими тѣлами.

Двуэтилоксаминовый эѳиръ при перегонкѣ съ ѣдкимъ кали даетъ щавелевый калій, спиртъ и вторичное основаніе:

$$\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}C^2O^{2\prime\prime}\\(C^2H^5)\end{matrix}\right\}O\right)'\\R\\R\end{matrix}\right\}N + 2\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\Big\}O\right) = \left.\begin{matrix}C^2O^{2\prime\prime}\\K^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O$$

двуэтилоксаминовый эѳиръ. — ѣдкое кали. — щавелевый калій. — спиртъ.

$$+ \left.\begin{matrix}R\\R\\H\end{matrix}\right\}N$$

вторичный аммоніакъ.

Чтобы отдѣлить вторичный аммоніакъ отъ спирта, насыщаютъ его хлористымъ водородомъ, выпариваютъ до-суха и выдѣляютъ основаніе изъ его соединенія съ хлористымъ водородомъ при помощи извести.

Третичное основаніе, какъ мы уже видѣли, легко извлекается изъ жидкой смѣси, изъ которой первичный аммоніакъ выдѣленъ путемъ

дробной перегонки. При дѣйствіи спиртнаго іодангидрита, оно легко превращается въ іодистое соединеніе тетраамонія.

Свойства моноаминовъ первичныхъ, вторичныхъ и третичныхъ.—1) Всѣ эти соединенія принадлежатъ, въ свободномъ состояніи, къ типу аммоніака; они, какъ и аммоніакъ, прямо соединяются съ кислотами безъ выдѣленія воды. Образующіяся при этомъ соли принадлежатъ къ типу гидрата аммонія, простому или кратному, смотря по атомности реагирующей кислоты.

2) Первичныя основанія легче растворяются въ водѣ, чѣмъ вторичныя, а вторичныя легче третичныхъ.

3) Основанія первичныя показываютъ щелочныя свойства въ значительно бо́льшей степени, чѣмъ основанія вторичныя; вторичныя находятся въ такомъ же отношеніи къ третичнымъ. Примѣромъ могутъ служить бензиловыя основанія, недавно добытыя г. Каниццаро: бензиламинъ $\left.\begin{matrix}C^7H^7\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ есть основаніе столь сильное, что прямо поглощаетъ угольный ангидритъ изъ воздуха. Трибензиламинъ $\left.\begin{matrix}C^7H^7\\C^7H^7\\C^7H^7\end{matrix}\right\}N$, напротивъ, имѣетъ къ кислотамъ весьма слабое сродство.

4) Если дѣйствовать на водный растворъ первичнаго аммоніака азотистою кислотою, то радикалъ, заключающійся въ аммоніакѣ, превращается въ соотвѣтствующій спиртъ; въ то же время образуются вода и свободный азотъ.

$$\text{Прим. }\underset{\text{этиламинъ.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}N} + \underset{\text{азотистая кислота.}}{\left.\begin{matrix}NO\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{спиртъ.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{вода.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{азотъ.}}{\left.\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right\}}$$

При дѣйствіи азотистой кислоты на спиртовой растворъ алкалоида, азотъ вступаетъ на мѣсто трехъ атомовъ водорода, и образовавшійся продуктъ остается въ соединеніи съ одною частицею первоначальнаго тѣла:

$$\text{Прим. }\underset{\text{анилинъ (фениламинъ).}}{2(C^6H^7N)} + \underset{\text{азотистая кислота.}}{NHO^2} = \underset{\text{азофенилдіаминъ.}}{\left.\begin{matrix}C^6H^4N\\C^6H^7\end{matrix}\right\}N^2} + \underset{\text{вода.}}{2(H^2O)}$$

Подъ вліяніемъ избытка азотистой кислоты новое тѣло вторично подвергается замѣщенію H^3 посредствомъ N.

$$\left.\begin{matrix}C^6H^4N\\C^6H^7\end{matrix}\right\}N^2 + NHO^2 = \left.\begin{matrix}C^6H^4N\\C^6H^4N\end{matrix}\right\}N^2 + 2H^2O$$

азофенилдіаминъ. азотистая кислота. діазофенилдіаминъ. вода.

Эти соединенія получаются въ видѣ азотистой соли. При кипяченіи съ водою, изъ нихъ обыкновенно выдѣляется азотъ, причемъ они превращаются въ гидратъ того радикала, который заключался въ первоначальномъ алкалоидѣ:

$$\left.\begin{matrix}C^6H^4N\\C^6H^4N\end{matrix}\right\}N^2 + 2H^2O = 2\left(\left.\begin{matrix}C^6H^5\\H\end{matrix}\right\}O\right) + N^4$$

діазофенилдіаминъ. вода. фенолъ (гидратъ фенила). азотъ.

Дѣйствіе азотистой кислоты на аммоніаки болѣе высокой степени по настоящее время еще не изслѣдовано.

5) Нѣкоторые изъ первичныхъ аммоніаковъ ароматическаго ряда, добытые по способу г. Зинина, способны, подъ вліяніемъ хлористаго углерода, хлористаго олова, мышьяковой кислоты, азотнортутной соли окиси, и вообще подъ вліяніемъ окисляющихъ средствъ, образовать новыя основанія. Эти основанія (напр., розанилинъ) сложнѣе по химическому составу, и образуютъ соли, отличающіяся красивыми цвѣтами и успѣшно употребляемыя въ красильной техникѣ. Этимъ замѣчательнымъ свойствомъ особенно отличаются: анилинъ и толуидинъ. Г. Гофманъ, впрочемъ, доказалъ, что это свойство принадлежитъ смѣси этихъ обоихъ основаній, но не каждому изъ нихъ въ отдѣльности.

6) Соединенія сложныхъ аммоніаковъ съ хлористымъ водородомъ легко растворяются въ абсолютномъ спиртѣ, свойство, которымъ пользуются для отдѣленія ихъ отъ хлористаго аммонія, который въ этой жидкости почти совершенно нерастворимъ.

7) Эти же тѣла образуютъ съ хлорною (двухлористою) платиною двойныя соединенія, составъ которыхъ сходенъ съ составомъ двойнаго соединенія хлорной платины и хлористаго калія. Эти осадки, бо́льшею частію, при обыкновенной температурѣ въ водѣ мало растворяются; но они легко кристаллизуются и считаются поэтому весьма удобнымъ матеріаломъ для опредѣленія состава алкалоидовъ.

8) Галоидныя соли сложнаго аммонія:

$$\left.\begin{matrix}R^n\\H^{4-n}\end{matrix}\right\}N,X\ \ (X = Cl.Br.I)$$

разлагаются при перегонкѣ на галоидангидритъ спирта и на основаніе

$$\left.\begin{matrix}R^{n-1}\\H^{4-n}\end{matrix}\right\}N$$

Прим.
$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}N,I = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\I\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}N$$

іодистый тетраэтилъ-аммоній. іодистый этилъ. тріэтиламинъ.

Свойства гидратовъ тетра.... аммонія. — 1) Эти соединенія суть тѣла твердыя, кристаллизующіяся при выпариваніи ихъ растворовъ въ безвоздушномъ пространствѣ. Они притягиваютъ влажность изъ воздуха и расплываются, какъ ѣдкій натръ или ѣдкій кали.

2) Они поглощаютъ угольный ангидритъ изъ воздуха.

3) При перегонкѣ они распадаются, образуя третичный аммоніакъ и воду. Кромѣ того, при этой операціи образуется углеродистый водородъ, происходящій отъ одного изъ четырехъ спиртныхъ радикаловъ чрезъ выдѣленіе H. Если гидратъ, который подвергается разложенію, содержитъ нѣсколько различныхъ спиртныхъ радикаловъ, то всегда отдѣляется отъ группы тотъ изъ радикаловъ, который содержитъ наименьшее количество углерода:

$$\left.\begin{matrix}\left[\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^3H^7\\C^4H^9\\C^5H^{11}\end{matrix}\right\}N\right]\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^3H^7\\C^4H^9\\C^5H^{11}\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + C^2H^4$$

гидратъ тетраэтилъ-пропилъ-бутилъ-амилъ-аммонія. трипропилъ-бутилъ-амилъ-аминъ. вода. этиленъ.

Существуетъ, впрочемъ, исключеніе изъ этого правила: если гидратъ содержитъ метилъ CH^3, то отдѣляются не вода и метиленъ, но метиловый спиртъ:

$$\left.\begin{matrix}\left[\left.\begin{matrix}CH^3\\(C^2H^5)^3\end{matrix}\right\}N\right]\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}CH^3\\H\end{matrix}\right\}O$$

гидратъ тріэтилъ-метилъ-аммонія. триэтилъ-аминъ. метиловый спиртъ.

4) При дѣйствіи хлористаго, бромистаго или іодистаго водорода гидраты тетрааммоніевъ образуютъ галоидныя соли. Эти хлористыя соединенія даютъ съ хлорною платиною осадки, легко кристаллизующіеся.

Номенклатура сложныхъ аммоніаковъ—производныхъ отъ одноатомныхъ спиртовъ. Сложные аммоніаки трехъ первыхъ степеней въ свободномъ состояніи принадлежатъ къ типу аммоніака; въ состояніи солей они должны быть отнесены къ типу аммонія. Изъ этого слѣ-

дуетъ, что каждый изъ нихъ можетъ имѣть два названія, смотря потому, находится ли онъ въ свободномъ состояніи, или въ соединеніи съ другимъ тѣломъ.

Если аммоніакъ свободенъ, то обозначаютъ его названіемъ амина, предпосылая этому слову названіе того сложнаго радикала, который замѣстилъ собою водородъ. Передъ названіемъ этого радикала ставятъ обыкновенно корень моно, ди, три, чтобы выразить какое число разъ радикалъ входитъ въ составъ частицы.

Если радикалы различны другъ отъ друга, то пишутъ предъ словомъ аминъ названіе каждаго изъ радикаловъ въ послѣдовательномъ порядкѣ; передъ тѣмъ изъ радикаловъ, который входитъ въ составъ сложнаго аммоніака въ количествѣ двухъ частицъ также ставятъ корень ди.

Тѣло $\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H^7\\H\end{matrix}\right\}N$ называется этилъ-аминъ; тѣло $\left.\begin{matrix}C^3H^7\\C^3H^7\\H\end{matrix}\right\}N$ — дипропилъ-аминъ; тѣло $\left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\C^5H^{11}\\C^5H^{11}\end{matrix}\right\}N$ — тріамилъ-аминъ; тѣло $\left.\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\\C^6H^5\end{matrix}\right\}N$ — метилъ-этилъ-фенилъ-аминъ; $\left.\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\C^5H^{11}\end{matrix}\right\}$ тѣло N — диламетилъ-амилъ-аминъ.

Образуя соли, эти тѣла вступаютъ въ составъ этихъ соединеній въ состояніи аммонія. Названія этихъ тѣлъ составляются точно такъ же какъ названія аминовъ, отъ которыхъ они происходятъ, съ тою только разницею, что замѣняютъ слово аминъ словомъ аммоній. Хлористыя соединенія вышеприведенныхъ сложныхъ аммоніаковъ получаютъ, слѣдовательно такія, названія: хлористый этилъ-аммоній, дипропилъ-аммоній хлористый тріамилъ-аммоній, хлористый метилъ-этилъ-фенилъ-аммоній, хлористый диметилъ-амилъ-аммоній.

Аммоніи четвертой степени получаютъ названія, составленныя по тѣмъ же правиламъ. Соединеніе $\left.\begin{matrix}(C^2H^5)^4N\\H\end{matrix}\right\}O$ называется гидратомъ тетраэтилъ-аммонія; соединеніе $\left.\begin{matrix}(C^2H^5)^2\,(C^3H^7)^2N\\H\end{matrix}\right\}O$ — гидратомъ діэтилъ-дипропилъ-аммонія; соединеніе $\left.\begin{matrix}(CH^3)^3C^5H^{11}\\H\end{matrix}\right\}O$ — гидратомъ триметилъ-амилъ-аммонія; соединеніе $\left.\begin{matrix}CH^3,\,C^2H^5,\,C^4H^9,\,C^5H^{11},\,N\\H\end{matrix}\right\}O$ — гидратомъ метилъ-этилъ-бутилъ-амилъ-аммонія и т. д.

Аммоніаки, происходящіе отъ двухатомныхъ спиртовъ.

Если данъ двухатомный спиртъ $\left.\begin{matrix}R''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$, то можно отнять у него одноатомную группу НО; тогда остатокъ $\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}O$ будетъ стремиться достигнуть предѣла насыщенія, соединяясь снова съ группою НО, или вступая въ соединеніе съ другимъ одноатомнымъ радикаломъ. Остатокъ $\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}O$ имѣетъ характеръ одноатомнаго тѣла, и можетъ, слѣдовательно, замѣщать собою 1, 2, 3, 4 атома водорода въ аммоніи NH^4 или въ аммоніакѣ NH^3, образуя моноамины или моноаммоніи.

Двухатомный спиртъ, сверхъ того, можетъ дважды терять группу НО; тогда останется отъ него двухатомный радикалъ R″. Этотъ радикалъ можетъ замѣщать собою H^2 одинъ, два, три, четыре раза въ сгущенныхъ типахъ аммонія или аммоніака, образуя діамины или діаммоніи. Теоретически возможно допустить существованіе моноаминовъ и моноаммоніевъ, образующихся чрезъ замѣщеніе H^2 въ простыхъ типахъ радикаломъ R″; но такого рода соединенія, въ дѣйствительности, не извѣстны.

Моноамины, происходящіе отъ двухатомныхъ спиртовъ.— Добываніе. — Эти соединенія въ первый разъ добыты были г. Вюрцемъ. Есть два способа приготовленія ихъ:

Первый способъ. — Приготовляютъ тѣсную смѣсь ангидрита гликоля съ растворомъ аммоніака; при обыкновенной температурѣ эти два тѣла вступаютъ въ непосредственное между собою соединеніе. Насыщаютъ это соединеніе хлористымъ водородомъ, и отдѣляютъ образующіяся при этомъ соединенія съ хлоромъ дробною кристаллизаціею; тогда получаются тѣла, составъ которыхъ можетъ быть выраженъ слѣдующими эмпирическими формулами:

$$R''O,\ NH^3;\ (R''O)^2,\ NH^3;\ (R''O)^3,\ NH^3$$

Составъ этихъ тѣлъ можетъ быть изображенъ въ слѣдующихъ раціональныхъ формулахъ:

$$\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}O\right)'\\H\\H\end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}O\right)'^2\\H\end{matrix}\right\}N \qquad \left.\left(\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}O\right)'^3\right\}N$$

Изъ формулъ видно, что тѣла эти должно считать моноаминами

первичными, вторичными и третичными, происходящими отъ замѣщенія водорода остаткомъ $\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}O$.

Второй способъ. — Дѣйствуютъ на аммоніакъ хлорангидритомъ гликоля; тѣломъ, образовавшимся отъ этой реакціи, дѣйствуютъ на другую частицу хлорангидрита, и такъ далѣе, т. е. поступаютъ точно такъ же, какъ показано было при описаніи добыванія моноаминовъ одноатомныхъ спиртовъ по способу г. Гофмана.

$$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right|O\\Cl\end{matrix} + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}O\right)'\\H\\H\end{matrix}\right\}N,HCl$$

ХЛОРАНГИДРИТЪ ГЛИКОЛЯ. — АММОНІАКЪ. — ХЛОРИСТОВОДОРОДНЫЙ МОНОАМИНЪ, ПРОИЗВЕДЕННЫЙ ОТЪ ГЛИКОЛЯ.

Подвергая третичный моноаминъ дѣйствію хлорангидрита или ангидрита гликоля, мы получимъ продуктъ, составъ котораго изобразится эмпирическою формулою $(R''O)^4,NH^3$; изъ этого тѣла можно добыть тѣмъ же путомъ соединенія: $(R''O)^5NH^3,(R''O)^6NH^3,(R''O)^7NH^3$ и т. д.

Строеніе различныхъ этихъ тѣлъ понять не трудно, допустивъ, что остатки, которые въ нихъ замѣщаютъ водородъ, произошли путемъ выдѣленія HO не изъ простаго, но сгущеннаго гликоля.

Основываясь на этомъ, можно изобразить составъ соединенія $(R''O)^4$ NH^3 слѣдующею раціональною формулою:

$$\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}O\right)'\\\left(\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}O\right)'\\\left(\left.\begin{matrix}R''\\R''\\H\end{matrix}\right\}O^2\right)'\end{matrix}\right\}N$$

въ которой третій атомъ водорода замѣщенъ остаткомъ $\left.\begin{matrix}R''\\R''\\H\end{matrix}\right\}O^2$, происходящимъ отъ сгущеннаго гликоля $\left.\begin{matrix}R''\\R''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$ чрезъ выдѣленіе группы HO.

Соединеніе $(RO)^6$, NH^3 можетъ имѣть слѣдующія двѣ формулы:

$$\left.\begin{array}{l}\left(\left.\begin{array}{l}R''\\H\end{array}\right\}O\right)'\\ \left(\left.\begin{array}{l}R''\\R''\\H\end{array}\right\}O^2\right)'\\ \left(\left.\begin{array}{l}R''\\R''\\H\end{array}\right\}O^2\right)'\end{array}\right\}N, \text{ или } \left.\begin{array}{l}\left(\left.\begin{array}{l}R''\\H\end{array}\right\}O\right)'\\ \left(\left.\begin{array}{l}R''\\H\end{array}\right\}O\right)'\\ \left(\left.\begin{array}{l}R''\\R''\\R''\\H\end{array}\right\}O^3\right)'\end{array}\right\}N$$

Въ первой изъ этихъ формулъ предполагается, что два атома водорода замѣщены остаткомъ R''^2HO^2 дважды сгущеннаго гликоля $\left.\begin{array}{l}R''^2\\H^2\end{array}\right\}O^3$, между тѣмъ, какъ во второй допускаютъ, что два атома H замѣщены остаткомъ $R''HO$ простаго гликоля, а третій H остаткомъ R''^3HO^3 трижды сгущеннаго гликоля $R''^3H^2O^4$. Въ нынѣшнее время трудно рѣшить, которая изъ этихъ формулъ ближе подходитъ къ истинѣ.

Производныя, содержащія радикалъ гликоля еще большее число разъ, имѣютъ формулы, подобныя предъидущимъ.

Изъ нижеслѣдующихъ уравненій видно, что эти тѣла образуются при посредствѣ ангидритовъ или хлорангидритовъ двухатомныхъ спиртовъ:

$$\left.\begin{array}{l}\left(\left.\begin{array}{l}R''\\H\end{array}\right\}O\right)'\\ \left(\left.\begin{array}{l}R''\\H\end{array}\right\}O\right)'\\ \left(\left.\begin{array}{l}R''\\H\end{array}\right\}O\right)'\end{array}\right\}N + R''O = \left.\begin{array}{l}\left(\left.\begin{array}{l}R''\\H\end{array}\right\}O\right)'\\ \left(\left.\begin{array}{l}R''\\H\end{array}\right\}O\right)'\\ \left(\left.\begin{array}{l}R''\\R''\\H\end{array}\right\}O^2\right)'\end{array}\right\}N$$

третичный моноамидъ, трижды содержащій остатокъ простаго гликоля.

третичный моноамидъ, дважды содержащій остатокъ простаго гликоля, и однажды содержащій остатокъ гликоля сгущеннаго.

$$\left.\begin{array}{l}\left(\left.\begin{array}{l}R''\\H\end{array}\right\}O\right)'\\ \left(\left.\begin{array}{l}R''\\H\end{array}\right\}O\right)'\\ \left(\left.\begin{array}{l}R''\\H\end{array}\right\}O\right)'\end{array}\right\}N + \left.\begin{array}{l}R''\\H\end{array}\right\}\begin{array}{l}\\Cl\end{array} = \left.\begin{array}{l}\left(\left.\begin{array}{l}R''\\H\end{array}\right\}O\right)'\\ \left(\left.\begin{array}{l}R''\\H\end{array}\right\}O\right)'\\ \left(\left.\begin{array}{l}R''\\R''\\H\end{array}\right\}O^2\right)'\end{array}\right\}N,HCl$$

третичный моноамидъ, трижды содержащій остатокъ простаго гликоля.

хлоргидринъ гликоля.

хлористоводородное соединеніе третичнаго моноамида, дважды содержащаго остатокъ простаго гликоля и однажды содержащаго остатокъ гликоля сгущеннаго.

Свойства. — Свойства сложныхъ аммоніаковъ, образованіе которыхъ мы только что описали, весьма мало изслѣдованы; одно изъ этихъ свойствъ особенно замѣчательно. Разсматривая формулы, мы увидимъ, что каждый изъ одноатомныхъ остатковъ, вступившихъ на мѣсто атомовъ водорода, всегда содержитъ одинъ атомъ типическаго водорода. Какое бы ни было число этихъ остатковъ, продуктъ всегда содержитъ, подобно аммоніаку, три атома типическаго водорода, которые могутъ быть замѣщены одноатомными спиртными радикалами.

Можетъ быть, удастся получить тѣла такого рода, если обрабатывать ангидриты гликолей не аммоніакомъ, но моноаминами различныхъ степеней, происходящими отъ одноатомныхъ спиртовъ.

$$R''O \quad + \quad \left.\begin{matrix} R' \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N \quad = \quad \left.\begin{matrix} \left(\left.\begin{matrix} R'' \\ R' \end{matrix}\right\} O\right)' \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$$

ангидритъ гликоля. — первичный моноаминъ. — первичный моноаминъ, происходящій отъ гликоля и отъ спирта.

Г. Вюрцъ, дѣйствительно, нашелъ, что анилинъ соединяется съ окисью этилена, но продукты этой реакціи не были подвергнуты имъ подробному изученію.

Другая особенность этихъ основаній заключается въ томъ, что они содержатъ кислородъ, который изъ нихъ не выдѣляется, даже если они соединяются съ хлористымъ, бромистымъ или іодистымъ водородами. Этимъ свойствомъ основанія, описываемыя нами, приближаются къ растительнымъ алкалоидамъ, заключающимъ въ себѣ кислородъ, изученіемъ которыхъ мы займемся впослѣдствіи. Очень вѣроятно, что алкалоиды, встрѣчающіеся въ природѣ, принадлежатъ къ этой группѣ, и что со временемъ удастся добыть ихъ путемъ синтеза.

Діамины, происходящіе отъ двухатомныхъ спиртовъ. — Способъ добыванія. — Эти тѣла получаются при дѣйствіи аммоніака на бромистыя соединенія двухатомныхъ углеродистоводородныхъ радикаловъ. Они, по способу ихъ образованія, похожи на моноамины, добываемые дѣйствіемъ аммоніака на галоидангидриты одноатомныхъ спиртовъ.

$$C^2H^4Br^2 \quad + \quad 2\left(\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N\right) \quad = \quad \left.\begin{matrix} C^2H^{4\prime\prime} \\ H^2 \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} N^2,Br^2$$

бромистый этиленъ. — аммоніакъ. — бромистое соединеніе этиленоваго діамоніи.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}N^2 + C^2H^{4''}Br^2 = \left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\C^2H^{4''}\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}N^2,Br^2$$

этиленовый діаминъ. — бромистый этиленъ. — бромистое соединеніе діэтиленоваго діаммонія.

Свойства. — 1) Эти аммоніаки легко вступаютъ въ соединеніе съ одною частицею воды, превращаясь въ гидраты, которые при нагрѣваніи легко разлагаются.

2) Первичные діамины превращаются, при дѣйствіи азотистой кислоты, въ азотъ, воду и въ ангидритъ того гликоля, радикалъ котораго въ нихъ заключается:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}N^2 + \left.\begin{matrix}NO'\\H\end{matrix}\right\}O = 2\left(\left.\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right\}\right) + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) + C^2H^4O$$

этиленовый діаминъ. — азотистая кислота. — азотъ. — вода. — окись этилена.

3) Въ тѣхъ изъ этихъ основаній, которыя содержатъ типическій водородъ, можно произвести замѣщеніе его этиломъ, метиломъ или другими одноатомными радикалами. При этомъ замѣчено, что замѣщаются всегда два атома водорода двумя частицами радикала, и что не удается произвести замѣщеніе одного только атома водорода радикаломъ.

Извѣстно, напримѣръ, соединеніе, называемое діэтиловымъ діэтиленъ-діаминомъ $\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\C^2H^{4''}\\(C^2H^{5'})^2\end{matrix}\right\}N^2$, но неизвѣстно соединеніе: $\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\C^2H^{4''}\\C^2H^5,H\end{matrix}\right\}N^2$, которое можно назвать моноэтиловымъ діэтиленъ-діаминомъ. Весьма, впрочемъ, вѣроятно, что современемъ удастся добыть это тѣло и другія, аналогичныя ему.

4) Соединяясь съ кислотами, эти аммоніаки образуютъ соли діаммоніевъ, изъ которыхъ мы назовемъ:

$$[H^6(C^2H^{4''})N^2]''I^2$$

іодистый этиленъ-діаммоній.

$$[H^4(C^2H^{4''})^2N^2]''I^2$$

іодистый діэтиленъ-діаммоній.

Номенклатура.—Тѣла эти получаютъ названія діаминовъ или діаммоніевъ, смотря потому, относятся ли они къ типу аммоніака, или къ типу аммонія. Передъ этими названіями пишутъ названія тѣхъ двухатомныхъ радикаловъ, которыми замѣщенъ водородъ, и выражаютъ число этихъ радикаловъ слогомъ: ди, три и т. д.

Основываясь на этомъ правилѣ, можно дать нѣкоторымъ изъ соединеній слѣдующія названія: этиленъ-діаминъ, діэтиленъ-діаминъ, тріэтиленъ-тріаминъ, гидратъ окиси тетрэтиленъ-діаммонія и т. д.

Поліамины, происходящіе отъ двухатомныхъ спиртовъ.— Образованіе поліаминовъ объясняется весьма легко, если допустить, что въ двухъ частицахъ аммоніака произойдетъ замѣщеніе H^2 нераздѣльнымъ двуатомнымъ радикаломъ, такъ чтобы одинъ изъ двухъ атомовъ водорода принадлежалъ одной изъ частицъ аммоніака, а другой атомъ другой частицѣ этого тѣла. Понятно, что въ такомъ случаѣ обѣ частицы аммоніака будутъ связаны въ одну частицу:

$$\left.\begin{array}{l}H\\H\\H\end{array}\right\}N \qquad \left.\begin{array}{l}H\\H\\R''\\H\\H\end{array}\right\}N$$
$$\left.\begin{array}{l}H\\H\\H\end{array}\right\}N$$

Согласившись съ вышеприведеннымъ воззрѣніемъ, мы, по необходимости, должны допустить, что три, четыре.... n частицъ аммоніака могутъ быть превращены, при посредствѣ двухатомныхъ радикаловъ, въ тріамины, тетрамины и т. д.

$$\left.\begin{array}{l}H\\H\\H\end{array}\right\}N \quad \left.\begin{array}{l}H\\H\\H\end{array}\right\}N \quad \left.\begin{array}{l}H\\H\\H\end{array}\right\}N \qquad \left.\begin{array}{l}H\\H\\R''\end{array}\right\}N \quad \left.\begin{array}{l}H\end{array}\right\}N \quad \begin{array}{l}R''\end{array} \quad \left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}N$$

ТРІАМИНЪ.

$$\left.\begin{array}{l}H\\H\\H\end{array}\right\}N \quad \left.\begin{array}{l}H\\H\\H\end{array}\right\}N \quad \left.\begin{array}{l}H\\H\\H\end{array}\right\}N \quad \left.\begin{array}{l}H\\H\\H\end{array}\right\}N \qquad \left.\begin{array}{l}H\\H\\R''\end{array}\right\}N \quad \left.\begin{array}{l}H\end{array}\right\}N \quad \begin{array}{l}R''\end{array} \quad \left.\begin{array}{l}H\end{array}\right\}N \quad \begin{array}{l}R''\end{array} \quad \left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}N$$

ТЕТРАМИНЪ.

Образованіе этихъ поліаминовъ при посредствѣ бромистыхъ соединеній двухатомныхъ радикаловъ и аммоніака может быть выражено въ общей формулѣ:

$$nR''Br^2 + 2nNH^3 = (R''^nH^{2n+4}N^{n+1})^{n+4}Br^{n+1} + N-1NH^4Br$$

Если $n = 1$, то получатся діамины, если $n = 2$ получатся тріамины, и такъ далѣе.

Г. Гофманъ подтвердилъ опытомъ справедливость этого воззрѣнія для ряда этиленоваго. Дѣйствительно, при дѣйствіи бромистаго этилена на аммоніакъ образуются діамины, о которыхъ мы говоримъ, а именно: трехбромистый діэтиленъ-тріаммоній $\left.\begin{matrix}(C^2H^{4''})^2\\ H^8\end{matrix}\right\}N^3,Br^3$, и трехбромистый тріэтиленъ-тріаммоній $\left.\begin{matrix}(C^2H^{4''})^3\\ H^6\end{matrix}\right\}N^3,Br^3$.

Сложные аммоніаки, происходящіе отъ трехатомныхъ спиртовъ.

Эти основанія въ нынѣшнее время еще мало изслѣдованы; но съ точки зрѣнія теоріи должно допустить множество подобныхъ соединеній, которыя весьма трудно отдѣлить другъ отъ друга.

Глицеринъ $\left.\begin{matrix}R'''\\ H^3\end{matrix}\right\}O^3$ можетъ, чрезъ выдѣленіе изъ него группы HO, образовать остатки $\left(\left.\begin{matrix}R'''\\ H^2\end{matrix}\right\}O^2\right)'$, $\left(\left.\begin{matrix}R'''\\ H\end{matrix}\right\}O\right)''$ и R'''. Первый изъ этихъ остатковъ можетъ замѣщать собою одинъ, два или три атома водорода въ аммоніакѣ; сверхъ того, онъ можетъ, вѣроятно, вступать въ реакціи на мѣсто водорода, заключающагося въ остаткахъ одно- или двухатомныхъ, происходящихъ отъ глицериновъ, вслѣдствіе выдѣленія изъ нихъ частицы HO, или двухъ частицъ HO.

Двухатомный остатокъ $\left.\begin{matrix}R'''\\ H\end{matrix}\right\}O$ также можетъ замѣщать собою, одинъ, два или три раза, H^2 въ сгущенномъ типѣ $\left.\begin{matrix}H^2\\ H^2\\ H^2\end{matrix}\right\}N^2$, образуя діамиды; сверхъ того, остатокъ этотъ можетъ служить, какъ и радикалы гликолей, для образованія тріаминовъ, тетраминовъ и т. д. Не менѣе вѣроятно, что онъ можетъ, наконецъ, замѣщать собою водородъ въ двухатомныхъ радикалахъ, происходящихъ изъ полиглицериновъ, путемъ выдѣленія двухъ частицъ HO.

Радикалъ R''' можетъ вступать въ реакцію одинъ, два, три или четыре раза, на мѣсто H^3, и образовать тріаммоніачныя соединенія. Не подлежитъ также сомнѣнію, что этотъ радикалъ можетъ служить матеріяломъ для образованія поліаминовъ болѣе значительной сгущенности.

Для полиглицериновъ, содержащихъ, наконецъ, болѣе трехъ ато-

мовъ типическаго водорода, должно допустить возможность существованія такихъ остатковъ, атомность которыхъ выше трехъ, которые могутъ, въ свою очередь, замѣщать собою водородъ аммоніака, превращаясь въ поліамины.

Изъ всѣхъ этихъ соединеній, допускаемыхъ теоріею, одно только извѣстно нынѣшнему времени, это глицераминъ $\left.\begin{matrix} \left(\left.\begin{matrix} C^3H^5 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2\right)' \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$, добытый г. Бертело въ видѣ соединенія съ хлористымъ водородомъ, при нагрѣваніи смѣси глицериноваго хлоргидрина съ аммоніакомъ.

Г. Лаутеманъ недавно получилъ іодистое соединеніе сгущеннаго аммоніака, подвергая тринитрофеновую кислоту дѣйствію іодистаго водорода:

$$C^6H^3(NO^2)^3O + 23\left(\left.\begin{matrix} H \\ I \end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix} C^6H^3 \\ H^3 \\ H^3 \\ H^3 \end{matrix}\right\} N,I^3 + 7\left(\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O\right) + 20\left(\left.\begin{matrix} I \\ I \end{matrix}\right\}\right)$$

тринитрофеновая кислота. — іодистый водородъ. — ? — вода. — іодъ.

Сложные аммоніаки, происходящіе отъ спиртовъ, атомность которыхъ выше трехъ.

Прилагая вышеизложенныя разсужденія къ этимъ спиртамъ, можно составить себѣ понятія о великомъ множествѣ сложныхъ аммоніаковъ, имъ соотвѣтствующихъ.

Поліамины этого порядка, впрочемъ, слишкомъ мало изслѣдованы. Однако, удалось добыть одно основаніе, содержащее радикалъ C^{IV}, именно гуанидинъ $\left.\begin{matrix} C^{IV} \\ H^5 \end{matrix}\right\} N^3$ (см. далѣе о гуанинѣ, ксантинѣ и гипоксантинѣ), и другое основаніе, содержащее радикалъ $C^{10}H^4$, производимый отъ нафталина, путемъ выдѣленія H^4. Послѣднее изъ этихъ основаній получено при дѣйствіи іодистоводородной кислоты на квадринитронафталинъ.

Производныя отъ типа фосфористаго, мышьяковистаго и сурьмянистаго водорода.

Фосфоръ, мышьякъ и сурьма принадлежатъ къ семейству азота, и могутъ, слѣдовательно, замѣщать собою этотъ металлоидъ, образуя основанія, аналогичныя сложнымъ аммоніакамъ.

Такого рода соединенія, дѣйствительно, существуютъ; не удалось, однако, получить первичныя и вторичныя производныя вышеприведенныхъ типовъ.

Добываніе производныхъ фосфористо- и мышьяковистоводородныхъ типовъ. — Третичныя производныя этихъ типовъ могутъ быть добыты слѣдующими способами.

Первый способъ. — Обрабатываютъ фосфористый или мышьяковистый калій бромъ- или іодангидритомъ спиртовъ:

$$\left.\begin{matrix}K\\K\\K\end{matrix}\right\}P + 3\left(\begin{matrix}C^2H^5\\I\end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}P + 3\left(\begin{matrix}K\\I\end{matrix}\right\}\right)$$

фосфористый калій. іодистый этилъ. тріэтилъ-фосфинъ. іодистый калій.

Этотъ способъ, отлично примѣнимый для производства соединеній углеродистыхъ водородовъ съ мышьякомъ, оказывается неудобнымъ при добываніи производныхъ фосфористоводороднаго типа, потому что фосфористые металлы, необходимые для этой реакціи, получаются весьма трудно.

Второй способъ. — Обрабатываютъ соединенія цинка со спиртными радикалами трехлористымъ фосфоромъ или трехлористымъ мышьякомъ:

$$3\left[\begin{matrix}(C^2H^5)^2\\Zn''\end{matrix}\right\}\right] + 2PCl^3 = 2\left(\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}P\right) + 3Zn''Cl^2$$

цинкъ-этилъ. трехлористый фосфоръ. тріэтилъ-фосфинъ. хлористый цинкъ.

Реакціи эти идутъ обыкновенно весьма успѣшно, слѣдуетъ только охлаждать смѣсь, и медленно приводить тѣла, необходимыя для химическаго взаимодѣйствія, въ непосредственное между собою соприкосновеніе.

Второй способъ удобнѣе и надежнѣе перваго, но, къ сожалѣнію, его нельзя считать общимъ, потому что не всѣ спиртные радикалы могутъ вступать въ соединеніе съ цинкомъ.

Добываніе производныхъ сурьмянистаго водорода. — Эти тѣла получаются при дѣйствіи галоидангидритовъ одноатомныхъ спиртовъ на сурьмянистое олово.

$$\left.\begin{matrix}Sn\\Sn\\Sn\end{matrix}\right\}Sb^3 + 6\left(\begin{matrix}C^2H^5\\I\end{matrix}\right\}\right) = 3\left(\begin{matrix}Sn\\I^2\end{matrix}\right\}\right) + 3\left(\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}Sb\right)$$

сурьмянистое олово. іодистый этилъ. іодистое олово. тріэтилъ-стибинъ.

Вѣроятно, также удастся добыть эти тѣла при дѣйствіи треххлористой сурьмы на цинкоорганическія соединенія, но этотъ способъ не былъ еще испытанъ.

Номенклатура. — Номенклатура фосфорныхъ, мышьяковыхъ и сурьмяныхъ оснований подчиняется тѣмъ общимъ правиламъ, которыя изложены въ статьѣ о номенклатурѣ сложныхъ аммоніаковъ, съ тою лишь разницею, что для соединеній фосфора слово аминъ замѣняется словомъ фосфинъ, для соединеній мышьяка — словомъ арсинъ, для соединеній сурьмы — словомъ стилбинъ. Соединенія: $(C^2H^5)^3P$, $(C^2H^5)^3As$ и $(C^2H^5)^3Sb$ называются, слѣдовательно, первое: тріэтилъ-фосфинъ, второе: тріэтиларсинъ, третье: тріэтилъ-стилбинъ.

Соединенія фосфора, мышьяка и сурьмы, принадлежащія къ типу аммонія, обозначаются названіями, сходными съ азотистыми соединеніями этого же порядка, только слово аммоній замѣняется словами: фосфоній, арсоній и стибій. Основываясь на этомъ правилѣ можно допустить слѣдующія наименованія извѣстныхъ соединеній: гидратъ окиси тетраэтилъ-фосфонія, іодистый тетраметилъ-арсоній и т. д.

Свойства фосфиновъ. — 1) Кислоты прямо соединяются съ фосфинами, образуя соли третичнаго фосфонія:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}P + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}P,Cl$$

тріэтилъ-фосфинъ. хлористый водородъ. хлористый тріэтилъ-фосфоній.

2) Фосфины прямо соединяются съ іодангидритами спиртовъ, образуя іодистыя соединенія тетрафосфонія:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}P + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\I\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}P,I$$

тріэтилъ-фосфинъ. іодистый этилъ. іодистый тетраэтилъ-фосфоній.

При дѣйствіи окиси серебра и воды, эти іодистыя соединенія превращаются въ іодистое серебро и въ гидратъ тетрафосфонія.

3) Третичные фосфины прямо соединяются съ двумя атомами хлора, брома и іода, или съ однимъ атомомъ кислорода, сѣры, селена и теллура. Изъ этихъ соединеній фосфиновъ особенно замѣчательны окислы, потому что они показываютъ свойства основныхъ ангидритовъ и легко образуютъ соли.

4) Гидраты тетрафосфонія разлагаются при перегонкѣ, превращаясь въ смѣсь окиси третичнаго фосфина съ водородистымъ соединеніемъ того радикала, который заключался въ гидратѣ.

$$\left.\begin{matrix}(C^2H^5)^4P \\ H\end{matrix}\right\} O \quad = \quad \left.\begin{matrix}C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5\end{matrix}\right\} P,O \quad + \quad C^2H^6$$

ГИДРАТЪ ТЕТРАЭТИЛЪ-ФОСФОНІЯ. ОКИСЬ ТРІЭТИЛЪ-ФОСФИНА. ВОДОРОДИСТЫЙ ЭТИЛЪ.

Свойства арсиновъ. — 1) Арсины ни въ какомъ случаѣ не могутъ соединяться съ хлористымъ, бромистымъ или іодистымъ водородомъ, для образованія соли; они, въ этомъ отношеніи, не раздѣляютъ свойствъ настоящихъ аммоніаковъ.

2) Арсины соединяются съ іодангидритами спиртовъ, образуя іодистые тетрарсоніи, которые превращаются, при дѣйствіи окиси серебра и воды, въ соотвѣтствующіе гидраты. Эти гидраты представляютъ собою основанія не менѣе энергическія, чѣмъ соотвѣтствующіе гидраты аммонія и гидраты фосфонія.

3) Арсины прямо соединяются съ двумя атомами хлора, брома и іода, или съ однимъ атомомъ кислорода, сѣры, селена и теллура. Окислы имѣютъ свойства основныхъ ангидритовъ и легко образуютъ соли.

4) Гидраты тетрарсонія разлагаются при перегонкѣ точно также какъ гидраты аммонія или гидраты фосфонія. При этомъ разложеніи образуются: вода, третичный арсинъ и углеродистый водородъ, содержащій однимъ атомомъ водорода менѣе, чѣмъ радикалъ, заключающійся въ гидратѣ арсонія.

$$\left.\begin{matrix}(C^2H^5)^4As \\ H\end{matrix}\right\} O = H^2O + (C^2H^5)^3As + C^2H^4$$

ГИДРАТЪ ТЕТРАЭТИЛЪ-АРСОНІЯ. ВОДА. ТРІЭТИЛЪ-АРСИНЪ. ЭТИЛЕНЪ.

Свойства стилбиновъ. — Стилбины по свойствамъ весьма похожи на арсины; не извѣстно только, распадаются ли они, при перегонкѣ, какъ гидраты аммонія, или какъ гидраты фосфонія.

Изучая спиртныя производныя азота, фосфора, мышьяка и сурьмы мы находимъ между четырьмя этими элементами связь еще болѣе тѣсную, нежели ту, которая выказалась при изученіи минеральныхъ соединеній ихъ. Эти элементы имѣютъ способность соединяться съ четырьмя одноатомными радикалами спиртовъ, образуя соединенія, гидраты которыхъ представляютъ собою сильныя основанія, по свойствамъ похожія на ѣдкое кали.

Кромѣ того, мы замѣчаемъ въ соединеніяхъ, аналогичныхъ аммоніаку, такое же постепенное измѣненіе въ свойствахъ, какое видимъ въ хорошо опредѣленномъ ряду органическихъ соединеній.

Извѣстно, что аммоніакъ легко соединяется съ кислотами, между тѣмъ какъ фосфористый водородъ соединяется только съ бромистымъ водородомъ и іодистымъ водородомъ, а мышьяковистый и сурьмянистый водороды съ кислотами совсѣмъ не соединяются.

Тогда какъ амины и третичные фосфины имѣютъ сильное сродство къ кислотамъ, арсины и стилбины совсѣмъ не показываютъ этого свойства.

Соединенія четырехъ спиртныхъ радикаловъ съ азотомъ и съ элементами, аналогичными ему, представляютъ собою тѣла, весьма похожія другъ на друга по свойствамъ.

Прибавимъ въ заключеніе, что замѣчаемый въ стилбинахъ, арсинахъ и фосфинахъ характеръ двухатомныхъ радикаловъ не замѣчается въ аминахъ. Далѣе, мы видѣли, что фосфины занимаютъ, по свойствамъ, какъ бы середину между аминами, съ одной стороны, и арсинами и стилбинами, съ другой стороны. Они соединяются съ кислотами, какъ амины, но играютъ роль двухатомныхъ радикаловъ, какъ арсины и стилбины.

Дѣйствіе вторыхъ бромангидритовъ гликолей на сложные аммоніаки, содержащіе одноатомные радикалы. — Изслѣдованіемъ этого дѣйствія въ соединеніяхъ метиленоваго и этиленоваго ряда занимался г. Гофманъ. Мы, для примѣра, приведемъ результатъ наблюденій, сдѣланныхъ въ ряду метиленовомъ, не сомнѣваясь, что къ подобнымъ же результатамъ прійдутъ наблюдатели, которымъ вздумается изучить остальные ряды.

Обрабатывая третичный аминъ, фосфинъ, арсинъ или стилбинъ бромистымъ этиленомъ, г. Гофманъ получилъ бромистыя соединенія сложныхъ аммоніевъ, образовавшихся путемъ присоединенія бромъ-этила C^2H^4Br къ аммонію, введенному въ реакцію:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}P + C^2H^4Br = \left[\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^4Br\end{matrix}\right\}P\right]'Br$$

триэтилъ-фосфинъ. — бромистый этиленъ. — бромистый триэтилъ-бромъ-этилъ-фосфоній.

Эти соли содержатъ бромъ въ двухъ различныхъ состояніяхъ. Если подвергнуть ихъ дѣйствію азотносеребряной соли, то выдѣлится, въ видѣ бромистаго серебра, только одинъ изъ атомовъ брома.

При нагрѣваніи съ окисью серебра и съ водою, соли эти показываютъ двѣ, совершенно различныя реакціи, смотря по внѣшнимъ условіямъ.

Въ нѣкоторыхъ случаяхъ выдѣляется одинъ атомъ брома въ видѣ бромистаго водорода, между тѣмъ какъ другой атомъ брома замѣщается водянымъ остаткомъ HO; тогда получатся гидраты сложныхъ аммоніевъ, въ которыхъ четвертый атомъ водорода замѣщенъ радикаломъ: винилъ C^2H^3. Въ другихъ случаяхъ оба атома брома замѣщены остатками HO; тогда получится гидратъ аммонія, въ которомъ четвертый атомъ водорода замѣщенъ радикаломъ: оксіэтилъ C^2H^5O:

$$\left[\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^4Br\end{matrix}\right\}P\right]'Br + \left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}O = 2\left(\left.\begin{matrix}Ag\\Br\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}\left[\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^3\end{matrix}\right\}P\right]'\\H\end{matrix}\right\}O$$

БРОМИСТЫЙ ТРІЭТИЛЪ-БРОМЪ-ЭТИЛЪ-ФОСФОНІЙ. ОКИСЬ СЕРЕБРА. БРОМИСТОЕ СЕРЕБРО. ГИДРАТЪ ТРІЭТИЛЪ-ВИНИЛЪ-ФОСФОНІЯ.

$$\left[\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^4Br\end{matrix}\right\}P\right]'Br + \left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O =$$

БРОМИСТЫЙ ТРІЭТИЛЪ-БРОМЭТИЛЪ-ФОСФОНІЙ. ОКИСЬ СЕРЕБРА. ВОДА.

$$= 2\left(\left.\begin{matrix}Ag\\Br\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}\left[\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5O\end{matrix}\right\}P\right]'\\H\end{matrix}\right\}O$$

БРОМИСТОЕ СЕРЕБРО. ГИДРАТЪ ТРІЭТИЛЪ-ОКСІЭТИЛЪ-ФОСФОНІЯ.

Бромистыя соединенія бромъ-этиловыхъ производныхъ арсиновъ легче подвергаются первой, чѣмъ второй реакціи.

Если обрабатывать бромъ-этиловыя соединенія водороднымъ газомъ, въ моментъ его образованія, то бромъ въ бромэтилѣ замѣщается водородомъ, и мы получимъ соединеніе тетраэтиловое.

$$\left[\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^4Br\end{matrix}\right\}P\right]'Br + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\right\} + \left[\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}P\right]'Br$$

БРОМИСТЫЙ ТРІЭТИЛЪ-БРОМЪ-ЭТИЛЪ-ФОСФОНІЙ. ВОДОРОДЪ. БРОМИСТЫЙ ВОДОРОДЪ. БРОМИСТЫЙ ТЕТРАЭТИЛЪ-ФОСФОНІЙ.

Подвергая оксіэтиловыя основанія дѣйствію пятибромистаго фосфора, мы снова получаемъ соединенія бромъ-этиловыя:

$$\left[\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5O\end{matrix}\right\}P\right]'Br \quad + \quad PBr^5 \quad = \quad PBr^3O \quad +$$

бромистый тріэтилъ-ксіэтилъ-фосфоній. — пятибромистый фосфоръ. — бромъ-окись фосфора.

$$+ \quad \left[\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^4Br\end{matrix}\right\}P\right]'Br \quad + \quad \left.\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\right\}$$

бромистый тріэтилъ-бромэтилъ-фосфоній. — бромистый водородъ.

Бромистыя бромъ-этиловыя соединенія, полученныя изъ фосфиновъ, арсиновъ и стибиновъ, могутъ вступать въ соединеніе съ новою частицею третичныхъ аммоніаковъ, превращаясь въ бромистыя соединенія двухатомныхъ аммоніевъ:

$$\left[\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^4Br\end{matrix}\right\}P\right]'Br \quad + \quad \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}P \quad = \quad \left[\left.\begin{matrix}C^2H^{4\,\prime\prime}\\C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}P^2\right]''Br^2$$

бромистый тріэтилъ-бромэтилъ-фосфоній. — тріэтилъ-фосфинъ. — ?

Бромистые бромъ-этилы, происходящіе отъ аминовъ, не имѣютъ способности соединяться съ другою частицею третичнаго аммонія. Однако, возможно получить соединенія этого ряда, обрабатывая первичные діамины іодангидритами одноатомныхъ спиртовъ.

Во всѣхъ вышеприведенныхъ реакціяхъ бромистыя соединенія двухатомныхъ углеводородныхъ радикаловъ имѣютъ такое же отправленіе, какъ однобромистыя производныя одноатомныхъ радикаловъ того же ряда, т. е. бромистый этиленъ $C^2H^{4\prime\prime}Br^2$ играетъ при этихъ реакціяхъ такую же роль, какъ бромистый бромэтилъ C^2H^4Br,Br. Дѣйствительно, г. Гофману удалось увѣриться, что ходъ реакціи нисколько не измѣняется, если замѣнить бромистый этиленъ бромистымъ бромэтиломъ.

Соединенія мышьяка со спиртными радикалами, не соотвѣтствующія типу аммоніака или типу аммонія. — Мы видѣли, что азотъ, фосфоръ, мышьякъ и сурьма, соединившись съ четырьмя спиртными радикалами, образуютъ тѣла, имѣющія отправленія одноатомныхъ ради-

каловъ. Эти тѣла отнесены были нами къ типу аммонія NH^4. Мы также видѣли, что если число спиртныхъ радикаловъ, соединенныхъ съ этими элементами, не болѣе трехъ, то образуются тѣла, которыя играютъ роль основаній, т. е. прямо соединяются съ кислотами (это справедливо для аминовъ и фосфиновъ), или показываютъ отправленія двухатомныхъ сложныхъ радикаловъ, т. е. могутъ прямо соединяться съ элементами (это справедливо для фосфиновъ, арсиновъ и стилбиновъ).

Изъ предъидущаго слѣдуетъ, что если бы удалось получить соединенія, содержащія только два спиртные радикала, или даже одинъ то эти соединенія показали бы свойства трех- или четырехатомныхъ радикаловъ.

Для рядовъ азота и сурьмы соединенія подобнаго рода еще не открыты; извѣстны, однако, соединенія такого состава въ ряду фосфора и мышьяка.

Особенно хорошо изслѣдованы соединенія, содержащія мышьякъ; на нихъ мы остановимся на короткое время.

Если подвергнуть смѣсь мышьяковистаго ангидрита съ уксуснымъ каліемъ перегонкѣ, то получится дымящаяся жидкость, извѣстная подъ названіемъ кадетовой жидкости, потому что она открыта была Каде еще въ прошломъ столѣтіи.

Эта жидкость содержитъ арсенъ-биметилъ или какодилъ $\left.\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right\}As$; ее собираютъ въ сосудѣ, наполненномъ угольнымъ ангидритомъ, чтобы препятствовать самозагоранію ея; обмываютъ горячею водою, насыщаютъ кусками ѣдкаго кали и перегоняютъ.

Продуктъ перегонки, при обработкѣ хлорною (двухлористою) ртутью, образуетъ осадокъ двойной соли хлорной ртути и хлористаго какодила, которая, при перегонкѣ съ соляною кислотою, превращается въ хлористый какодилъ. Если нагрѣвать это соединеніе надъ металлическимъ цинкомъ, то оно передаетъ цинку свой хлоръ, и перегоняется свободный какодилъ въ видѣ паровъ, которые сгущаютъ въ охлажденныхъ пріемникахъ, наполненныхъ угольнымъ ангидритомъ.

Какодилъ, добытый этимъ способомъ, соотвѣтствуетъ формулѣ $\left.\begin{matrix}(CH^3)^2As\\(CH^3)^2As\end{matrix}\right\}$. Онъ быстро загорается на воздухѣ, выдѣляя пары мышьяковистаго ангидрита.

Если обрабатывать какодилъ медленною струею кислороднаго газа, то образуется сначала окись какодила $\left.\begin{matrix}(CH^3)^2As\\(CH^3)^2As\end{matrix}\right\}O$, потомъ перекись

какодила $\left.\begin{matrix}(CH^3)^2As\\(CH^3)^2As\end{matrix}\right\}O^2$, и наконецъ какодиловая кислота $\left.\begin{matrix}(CH^3)^2As\\H\end{matrix}\right\}O^2$.

Сѣра также прямо соединяется съ какодиломъ, образуя: сѣрнистый какодилъ $\left.\begin{matrix}(CH^3)^2As\\(CH^3)^2As\end{matrix}\right\}S$ и двусѣрнистый какодилъ $\left.\begin{matrix}(CH^3)^2As\\(CH^3)^2As\end{matrix}\right\}S^2$. При дѣйствіи, наконецъ, сѣрнистаго водорода на нѣкоторыя соли какодиловой кислоты, получается сульфокакодиловая кислота $\left.\begin{matrix}(CH^3)^2As\\H\end{matrix}\right\}S^2$.

Какодилъ соединяется съ хлоромъ, бромомъ и іодомъ, образуя соединенія, составъ которыхъ изображенъ въ формулахъ:

$(CH^3)^2As,Cl$	$(CH^3)^2As,Br$	$(CH^3)^2As,I$
хлористый какодилъ.	бромистый какодилъ.	іодистый какодилъ.

При дѣйствіи кислорода, хлора, брома, іода, сѣры и т. д., въ большомъ избыткѣ, какодилъ можетъ образовать нижеслѣдующія соединенія, составъ которыхъ соотвѣтствуетъ общей формулѣ: X^5As:

$$(CH^3)^2As\ Cl^3$$
$$(CH^3)^2As\ Br^3$$
$$(CH^3)^2As\ I^3$$
$$\left.\begin{matrix}(CH^3)^2As\\(CH^3)^2As\end{matrix}\right\}O^3$$
$$\left.\begin{matrix}(CH^3)^2As\\(CH^3)^2As\end{matrix}\right\}S^3$$

Эти соединенія весьма не постоянны и легко превращаются въ тѣла состава X^3N. Трехлористый, трехбромистый и треxіодистый какодилъ теряютъ, при перегонкѣ, одну частицу метила, въ видѣ хлористаго, бромистаго или іодистаго соединенія, и превращаются въ тѣла, составъ которыхъ соотвѣтствуетъ формуламъ CH^3AsCl^2 и CH^3AsBr^2 и т. д. Эти тѣла представляютъ собою хлористыя и бромистыя соединенія четырехатомнаго радикала CH^3As, который не былъ добытъ въ свободномъ видѣ.

Тѣла CH^3AsCl^2 и CH^3AsBr^2 превращаются, при дѣйствіи окиси серебра, въ окись: CH^3AsO и хлористое или бромистое серебро. Окись эта представляетъ собою тѣло безразличное.

Окись состава CH^3AsO^2 имѣетъ свойства кислотнаго ангидрита, который соотвѣтствуетъ четырехатомной кислотѣ $\left.\begin{matrix}CH^3As\\H^4\end{matrix}\right\}O^4$. Кислота эта, однако, еще не добыта, но извѣстенъ первый двухосновный ангидритъ ея $\left.\begin{matrix}CH^3As\\H^2\end{matrix}\right\}O^3$.

Арсинъ-мономэтилъ $As(CH^3)$ можетъ также соединяться съ четырьмя атомами хлора, брома или іода, превращаясь въ насыщенныя соединенія: CH^3AsCl^4, CH^3AsBr^4, CH^3AsI^4.

При дѣйствіи іодистаго метила на какодилъ образуются: іодистый какодилъ и іодистый тетраметилъ-арсоній:

$$\left.\begin{matrix}(CH^3)^2As \\ (CH^3)^2As\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}CH^3 \\ I\end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix}(CH^3)^2As \\ I\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}(CH^3)^4As \\ I\end{matrix}\right|$$

какодилъ. іодистый метилъ. іодистый какодилъ. іодистый тетраметилъ-арсоній.

Послѣднее тѣло при перегонкѣ распадается на іодистый метилъ и тріэтилъ-арсинъ:

$$\left.\begin{matrix}(CH^3)^4As \\ I\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}CH^3 \\ I\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}CH^3 \\ CH^3 \\ CH^3\end{matrix}\right\}As$$

іодистый тетраметилъ-арсоній. іодистый метилъ. тріэтилъ-арсинъ.

Тріэтилъ-арсинъ можетъ быть легко добытъ этимъ способомъ. Іодистоводородное соединеніе его при перегонкѣ распадается на іодистый метилъ и какодилъ.

Изъ вышеизложеннаго видно, что, соединяя мышьякъ со спиртными радикалами, легко получить тѣла, соотвѣтствующія типу аммонія и имѣющія отправленіе одноатомныхъ радикаловъ.

При дѣйствіи высокой температуры изъ нихъ выдѣляется радикалъ, въ видѣ соединенія съ хлоромъ, бромомъ или іодомъ, и образуются тѣла менѣе насыщенныя, показывающія свойства радикаловъ съ болѣе высокою атомностью.

Такого рода тѣла суть: арсинъ-мономэтилъ $[(CH^3)As]^{IV}$, не существующій въ свободномъ состояніи, какодилъ или арсенъ-диметилъ $[(CH^3)^2As]'''$, триметилъ-арсинъ $[(CH^3)^3As]''$, тетраметилъ-арсоній $[(CH^3)^4As]$.

По настоящее время не удалось добыть насыщенное соединеніе $(CH^3)^5As$ въ чистомъ видѣ, но очень вѣроятно, что оно получится при дѣйствіи цинкъ-метила на іодистый тетраметилъ-арсоній.

$$2\left(\left.\begin{matrix}(CH^3)^4As \\ I\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}Zn'' \\ (CH^3)^2\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Zn'' \\ I^2\end{matrix}\right\} + (CH^3)^5As$$

іодистый тетраметилъ-арсоній. цинкъ-метилъ. іодистый цинкъ. мышьяковистый пентаметилъ.

Исходя отъ тріэтилъ-арсина, удалось приготовить цѣлый рядъ этиловыхъ соединеній, различающихся отъ вышеприведенныхъ тѣмъ, что радикалъ метилъ замѣщенъ въ нихъ радикаломъ этиломъ.

Весьма вѣроятно, что со временемъ удастся добыть соединенія, аналогическія предъидущимъ и содержащія сурьму и фосфоръ.

МЕТАЛЛО-ОРГАНИЧЕСКІЯ СОЕДИНЕНІЯ.

Мы первоначально изучили, въ отдѣлѣ сложныхъ аммоніаковъ, тѣла, образующіяся при соединеніи металлоидовъ, изъ семейства азота, съ спиртными радикалами (остатками), и принадлежащія къ типу аммоніака или аммонія.

Далѣе мы видѣли, что мышьякъ и фосфоръ, вѣроятно также и сурьма, даютъ съ спиртными радикалами такія соединенія, которыя не принадлежатъ къ этимъ типамъ.

Такого рода соединенія спиртныхъ остатковъ съ мышьякомъ служатъ намъ соединительнымъ звеномъ для перехода отъ сложныхъ аммоніаковъ къ соединеніямъ спиртныхъ радикаловъ съ элементами, не принадлежащими къ семейству азота. Соединенія эти извѣстны въ химіи подъ названіемъ металлоорганическихъ.

Такъ какъ каждому элементу свойственъ свой максимумъ атомности, то должно допустить, въ ряду соединеній его съ спиртными остатками, одно насыщенное соединеніе, сотвѣтствующее этой атомности. Сверхъ того могутъ образоваться соединенія, недостигшія предѣла насыщенія, и содержащія спиртной радикалъ въ пропорціи болѣе слабой; такія тѣла сами играютъ роль радикаловъ, атомность которыхъ равна числу частицъ спиртнаго радикала, которое необходимо къ нему присоединить, чтобы имѣть соединеніе насыщенное.

Разсмотримъ важнѣйшія изъ органометаллическихъ соединеній, не вдаваясь, впрочемъ, въ подробности, потому что только путемъ сравнительнаго изученія ихъ, мы будетъ въ состояніи вывесть нѣкоторые общіе результаты.

Соединенія висмута съ этиломъ. — Висмутъ образуетъ собою, какъ мы видѣли, переходъ отъ металлоидовъ семейства азота къ остальнымъ элементамъ; поэтому соединенія его съ спиртными радикалами въ свойствахъ своихъ значительно удаляются отъ сложныхъ аммоніаковъ. — Эти тѣла принадлежатъ къ сложнымъ радикаламъ, какъ и соотвѣтствующія соединенія мышьяка, но изъ нихъ не могутъ образоваться тетрааммоніи.

Извѣстны два соединенія висмута съ этиломъ: *висмутъ-этилъ* $Bi(C^2H^5)$ и *висмутъ-тріэтилъ* $Bi(C^2H^5)^3$.

Висмутъ-этилъ и висмутъ-тріэтилъ могутъ, какъ тотъ, такъ и другой, соединяться съ двумя атомами тѣла одноатомнаго или съ соотвѣт-

ствующимъ количествомъ другаго тѣла. Въ такомъ случаѣ они превращаются въ тѣла, составъ которыхъ будетъ соотвѣтствовать формуламъ: BiX^3 и BiX^5.

Извѣстны также соединенія висмута съ метиломъ, которыя по свойствамъ и составу весьма похожи на этиловыя соединенія этого элемента.

Этиловыя и метиловыя соединенія висмута отличаются крайнимъ непостоянствомъ.

Висмутъ-тріэтилъ получается при дѣйствіи іодистаго этила на висмутовый калій, добываемый путемъ прокаливанія смѣси изъ 5 частей висмута и 4 частей виннаго камня. Висмутъ-этилъ есть удобоподвижная нелетучая жидкость, желтоватаго цвѣта; онъ разлагается при 50°, и взрываетъ при 150°. На воздухѣ онъ загарается.

Соединенія цинка съ этиломъ и метиломъ. — Соединеніе цинка съ этиломъ, или *цинкъ-этилъ*, получается при нагрѣваніи, до 120°, часовъ двѣнадцать, или до 140° (нѣсколько часовъ) смѣси сухаго, измельченнаго (зернистаго и высушеннаго) цинка (100 частей), сухаго іодистаго этила (50 частей) и сухаго эѳира (объемъ меньшій, чѣмъ объемъ іодистаго этила) въ стеклянной, запаянной трубкѣ. Послѣ того трубку охлаждаютъ, отламываютъ запаянный конецъ ея, даютъ выйти газамъ и перегоняютъ остатокъ изъ реторты въ струѣ углекислаго или свѣтильнаго газа. Цинкъ-этилъ кипитъ при 118°. Весьма удобно производить цинкъ-этилъ въ приборѣ (Digestor) Франкланда, подробно описанномъ въ сочиненіи Aug. Kekulé. Lehrbuch der organischen Chemie, 1861. T. I, стр. 494.

Г. Бейльштейнъ представилъ, въ послѣднее время, упрощенный способъ добыванія цинкъ-этила; онъ предлагаетъ замѣнить цинкъ сплавомъ этого металла съ натріемъ. Смѣсь іодистаго этила со сплавомъ вносятъ въ баллонъ, изъ котораго потомъ вытѣсняютъ воздухъ струею угольнаго ангидрита; потомъ соединяютъ баллонъ съ холодильникомъ, чтобы пары, образующіеся во время реакціи, сгущаясь, опять возвращались въ аппаратъ. Достаточно производить нагрѣваніе баллона въ водяной банѣ до 60° или 70°, въ продолженіе двухъ часовъ, чтобы получить значительное количество цинкэтила, который отгоняется потомъ, въ индифферентной атмосферѣ, изъ масляной бани. Реакція идетъ при обыкновенномъ давленіи, а потому она безопасна и во многихъ отношеніяхъ очень удобна.

Составъ цинкъ-этила выражается формулою $Zn''\begin{cases}C^2H^5\\C^2H^5\end{cases}$

Цинкъ-этилъ есть жидкость безцвѣтная, легко подвижная, съ особеннымъ проницательнымъ запахомъ. Отъ соприкосновеніе съ воздухомъ онъ самъ воспламеняется и горитъ яркимъ пламенемъ, выдѣляя

окись цинка или металлическій цинкъ, смотря по быстротѣ сгаранія. Онъ растворяется въ эѳирѣ во всѣхъ пропорціяхъ; такой растворъ уже не воспламеняется самъ собою, а потому онъ во многихъ случаяхъ весьма удобенъ для химическихъ манипуляцій.

При медленномъ дѣйствіи хлора, брома или іода цинкъ-этилъ разлагается, образуя два ряда продуктовъ: хлористый, бромистый или іодистый цинкъ и спиртовые галоидангидриты C^2H^5Cl, C^2H^5Br, C^2H^5I.

При медленномъ дѣйствіи кислорода на эѳирный растворъ цинкъ-этила, образуется бѣлый кристаллическій продуктъ состава $\left.\begin{matrix}Zn''\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right\} O^2$; это вещество есть этиловый цинкъ, соотвѣтствующій гидрату этого металла $\left.\begin{matrix}Zn''\\H^2\end{matrix}\right\} O^2$, водородъ котораго замѣщенъ этиломъ. Этиловый цинкъ водою тотчасъ разлагается, превращаясь въ гидратъ цинка и обыкновенный спиртъ:

$$\underset{\text{этиловый цинкъ.}}{\left.\begin{matrix}Zn''\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right\} O^2} + \underset{\text{вода.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O\right)} = \underset{\text{гидратъ цинка.}}{\left.\begin{matrix}Zn''\\H^2\end{matrix}\right\} O^2} + \underset{\text{спиртъ.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\} O\right)}$$

Съ водою цинкъ-этилъ тотчасъ вступаетъ въ реакцію, образуя гидратъ цинка и водородистый этилъ.

$$\underset{\text{цинкъ-этилъ.}}{\left.\begin{matrix}Zn''\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{вода.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O\right)} = \underset{\text{гидратъ цинка.}}{\left.\begin{matrix}Zn''\\H^2\end{matrix}\right\} O^2} + \underset{\text{водородистый этилъ.}}{2C^2H^6}$$

Цинкъ-этилъ легко поглощаетъ окись азота и сѣрнистый ангидритъ образуя кристаллическія соединенія.

Цинкъ-метилъ $Zn''(CH^3)^2$ получается способомъ тожественнымъ съ тѣмъ, который былъ нами описанъ въ производствѣ цинкъ-этила; слѣдуетъ только замѣнить іодистой этилъ іодистымъ метиломъ. Обыкновенно вводятъ въ реакцію спиртной растворъ послѣдняго тѣла, но въ такомъ случаѣ получаютъ не чистый цинкъ-метилъ, но соединеніе цинкъ-метила съ эѳиромъ, составъ котораго соотвѣтствуетъ формулѣ:

$$2\left(Zn''\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right.\right)\cdot\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\} O$$

Цинкъ-метилъ легко вступаетъ въ реакціи двойнаго разложенія, аналогичныя реакціямъ цинкъ-этила.

Цинкъ-этилъ и цинкъ-метилъ принадлежатъ къ числу драгоцѣннѣйшихъ реактивовъ, потому что при посредствѣ ихъ легко произвести этиловыя и метиловыя соединенія, реакціями замѣщенія. Примѣры подобныхъ реакцій мы видѣли при описаніи производства тріэтилъ-фосфина и триметилъ-фосфина и при синтезѣ амидена.

Каліумъ-этилъ и натріумъ-этилъ. — Эти тѣла получаются при дѣйствіи, въ продолженіе нѣсколькихъ дней, цинкъ-этила на калій или натрій, въ запаянныхъ трубкахъ. Реакція происходитъ при обыкновенной температурѣ.

Цинкъ при этомъ медленно выдѣляется, а калій или натрій переходятъ въ растворъ, превращаясь въ каліумъ- или натріумъ-этилъ. До сихъ поръ, однако, не удалось получить эти тѣла въ чистомъ состояніи, потому что реакція металловъ щелочей на цинкъ-этилъ останавливается, когда въ жидкости находится на одну частицу цинкъ-этила двѣ частицы натріумъ-этила. Эти соединенія образуютъ кристаллическія массы, составъ которыхъ изображается въ формулахъ:

$$2\left(\begin{matrix}Na\\C^2H^5\end{matrix}\right\}\Big)\ .\ \left(Zn''\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right.\right);\ 2\left(\begin{matrix}K\\C^2H^5\end{matrix}\right\}\Big)\ .\ \left(Zn''\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right.\right).$$

Каліумъ-этилъ и натріумъ-этилъ на воздухѣ быстро загораются, и въ соприкосновеніи съ водою даютъ водородистый этилъ, гидраты щелочныхъ металловъ и цинка. Важнѣйшее изъ свойствъ этихъ тѣлъ заключается въ способности ихъ поглощать углекислый газъ, и превращаться, при этомъ, въ щелочныя соли пропіоновой кислоты:

$$\underset{\text{натріумъ-этилъ.}}{\left.\begin{matrix}Na\\C^2H^5\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{углекислый газъ.}}{CO''O} = \underset{\text{пропіоновонатріевая соль.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5(CO)\\Na\end{matrix}\right\}O}$$

Метилъ образуетъ съ каліемъ и натріемъ соединенія, аналогичныя этиловымъ. Каліумъ-метилъ, поглощая угольный ангидритъ, превращается, путемъ прямаго присоединенія, въ уксуснокаліевую соль.

Соединенія магнія съ этиломъ и метиломъ. — Порошокъ (опилки) металла магнія прямо вступаютъ, какъ цинкъ, въ реакцію съ іодистымъ этиломъ или метиломъ, образуя магніумъ-этилъ или магніумъ-метилъ, составъ которыхъ изображенъ въ формулахъ: $\left.\begin{matrix}Mg''\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}$ и $\left.\begin{matrix}Mg''\\(CH^3)^2\end{matrix}\right\}$. Эти тѣла, по свойствамъ, весьма похожи на цинкъ-этилъ и цинкъ-метилъ; они на воздухѣ сами воспламеняются и разлагаются дѣйствіемъ воды на гидратъ магнія и водородистое соединеніе этила или метила.

Соединенія этила или метила съ алюминіемъ. — Путемъ нагрѣванія, въ продолженіе двадцати-четырехъ часовъ, смѣси іодистаго этила съ алюминіемъ, до 130°, г. Кагуръ (Cahours) получилъ дымящуюся жидкость, кипящую при 350°. Составъ этой жидкости: $Al^2(C^2H^5)^3$, I^3. Соединеніе это само загарается на воздухѣ, и разла-

гаетъ воду со взрывомъ, превращаясь въ глиноземъ, іодистый водородъ и водородистый этилъ.

$$Al^2(C^2H^5)^3,I^3 + 6\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\Bigg) = \begin{matrix}Al^2\\H^6\end{matrix}\Big\}O^6 + 3\left(\begin{matrix}H\\I\end{matrix}\right\}\Bigg) + 3C^2H^6$$

іодистый алюминіумъ-тріэтилъ. — вода. — глиноземъ. — іодистый водородъ. — водородистый этилъ.

На іодистый алюминіумъ-тріэтилъ сильно реагируетъ цинкэтилъ, превращая его въ жидкость, весьма легко воспламеняющуюся, которая, вѣроятно, состоитъ изъ алюминіумъ-этила $Al^2(C^2H^5)^6$.

Замѣняя, въ этихъ реакціяхъ, іодистый этилъ іодистымъ метиломъ, получимъ соединенія, аналогичныя предъидущимъ, которыя содержатъ радикалъ метилъ.

Соединенія этила и метила съ оловомъ. — Олово есть элементъ четырехатомный, который, для образованія насыщенныхъ соединеній, долженъ, слѣдовательно, соединиться съ четырьмя частицами радикала этила или метила. Кромѣ того, олово можетъ соединяться съ тремя, двумя или одною частицею спиртнаго радикала, образуя такимъ образомъ соединенія ненасыщенныя, играющія роль сложныхъ радикаловъ. Атомность этихъ радикаловъ равна тому числу частицъ этила или метила, присоединеніе которыхъ можетъ привести ихъ въ состояніе насыщенія. На основаніи этихъ соображеній должно допустить существованіе слѣдующихъ оловянноорганическихъ соединеній:

Станъ-тетраэтилъ и станъ-тетраметилъ

$$\begin{matrix}Sn^{IV}\\(C^2H^5)^4\end{matrix}\Big\} \quad и \quad \begin{matrix}Sn^{IV}\\(CH^3)^4\end{matrix}\Big\}$$

Станъ-тріэтилъ и станъ-триметилъ

$$\left(\begin{matrix}Sn^{IV}\\(C^2H^5)^3\end{matrix}\Big\}\right)' \quad и \quad \left(\begin{matrix}Sn^{IV}\\(CH^3)^3\end{matrix}\Big\}\right)'$$

Оба эти радикала одноатомны.

Станъ-біэтилъ и станъ-биметилъ

$$\left(\begin{matrix}Sn^{IV}\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\Big\}\right)'' \quad и \quad \left(\begin{matrix}Sn^{IV}\\(CH^3)^2\end{matrix}\Big\}\right)''$$

Эти радикалы двухатомны.

Станъ-моноэтилъ и станъ-монометилъ

$$\left(\begin{matrix}Sn^{IV}\\C^2H^5\end{matrix}\Big\}\right)''' \quad и \quad \left(\begin{matrix}Sn^{IV}\\CH^3\end{matrix}\Big\}\right)'''$$

имѣютъ отправленія радикаловъ трехатомныхъ.

Всѣ эти соединенія дѣйствительно извѣстны, за исключеніемъ станъ-моноэтила и станнмонометила; однако, тѣ изъ нихъ, которыя имѣютъ нечетную атомность, имѣютъ, въ свободномъ состояніи, составъ, изображающійся вышеприведенными формулами, умноженными на два.

При нагрѣваніи іодистаго этила со сплавомъ 4 частей олова и 1 части натрія (содержащимъ много щелочнаго металла), весь іодъ соединится съ натріемъ, и мы получимъ три жидкости, которыя могутъ быть отдѣлены другъ отъ друга дробною перегонкою. Эти жидкости суть:

Станъ-тетраэтилъ $Sn(C^2H^5)^4$;

Станъ-тріэтилъ $\left.\begin{matrix}Sn(C^2H^5)^3\\ Sn(C^2H^5)^3\end{matrix}\right\}$;

Станъ-біэтилъ $Sn(C^2H^5)^2$.

При дѣйствіи іода на станъ-тріэтилъ получится маслообразное іодистое соединеніе этого радикала.

$$\begin{matrix}Sn(C^2H^5)^3\\ Sn(C^2H^5)^3\end{matrix} + \left.\begin{matrix}I\\ I\end{matrix}\right\} = 2\left(\left.\begin{matrix}Sn(C^2H^5)^3\\ I\end{matrix}\right\}\right)$$

станъ-тріэтилъ. іодъ. іодистый станъ-тріэтилъ.

Съ станъ-біэтиломъ іодъ образуетъ кристаллическое соединеніе, состава $Sn(C^2H^5)^2I^2$.

Станъ-тетраэтилъ, какъ соединеніе предѣльное, прямо не соединяется ни съ іодомъ, ни съ кислородомъ, ни съ кислотами. Если нагрѣть смѣсь этого тѣла съ іодомъ, то выдѣляется одна частица іодистаго этила, а іодъ вступаетъ въ реакцію на мѣсто выдѣлившагося этила.

$$Sn(C^2H^5)^4 + \left.\begin{matrix}I\\ I\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\ I\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Sn(C^2H^5)^3\\ I\end{matrix}\right\}$$

станъ-тетраэтилъ. іодъ. іодистый этилъ. іодистый станъ-тріэтилъ.

Іодистый станъ-тріэтилъ, при нагрѣваніи съ іодомъ, снова теряетъ одну частицу этила и принимаетъ вмѣсто него одинъ атомъ іода, превращаясь въ іодистый станъ-біэтилъ:

$$\left.\begin{matrix}Sn(C^2H^5)^3\\ I\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}I\\ I\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\ I\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Sn(C^2H^5)^2\\ I^2\end{matrix}\right\}$$

іодистый станъ-тріэтилъ. іодъ. іодистый этилъ. двухіодистый станъ-біэтилъ.

Іодистый станъ-біэтилъ, при дальнѣйшемъ нагрѣваніи съ іодомъ, превращается, наконецъ, въ іодистый этилъ и іодное (двухіодистое) олово.

$$\left.\begin{matrix}Sn(C^2H^5)^2\\ I^2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}I\\ I\end{matrix}\right\} = 2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\ I\end{matrix}\right\}\right) + SnI^4$$

іодистый станъ-біэтилъ. іодъ. іодистый этилъ. іодное олово.

При дѣйствіи хлористаго водорода получаются результаты, сходные съ предъидущими. Если нагрѣвать смѣсь этой кислоты и станъ-те-

траэтилъ, взятые въ количествахъ пропорціональныхъ вѣсамъ ихъ частицъ, то получится хлористый станъ-тріэтилъ и водородистый этилъ. Обрабатывая станъ-тетраэтилъ двойнымъ или четвернымъ количествомъ хлористоводородной кислоты, мы увидимъ, что выдѣлится двойное или четверное количество этила, въ видѣ водородистаго соединенія, и въ заключеніе получимъ хлористый станъ-біэтилъ или хлорное (двухлористое) олово:

$$Sn(C^2H^5)^4 + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Sn(C^2H^5)^3\\Cl\end{matrix}\right\} + C^2H^6$$

станъ-тетраэтилъ. хлористый водородъ. хлористый станъ-тріэтилъ. водородистый этилъ.

$$Sn(C^2H^5)^4 + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix}Sn(C^2H^5)^2\\Cl^2\end{matrix}\right\} + 2C^2H^6$$

станъ-тетраэтилъ. хлористый водородъ. хлористый станъ-біэтилъ. водородистый этилъ.

$$Sn(C^2H^5)^4 + 4\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix}Sn\\Cl^4\end{matrix}\right\} + 4C^2H^6$$

станъ-тетраэтилъ. хлористый водородъ. хлорное олово. водородистый этилъ.

Возможно, слѣдовательно, выдѣлять, частицу за частицей, весь этилъ, заключающійся въ оловянноорганическихъ соединеніяхъ, и замѣщать его хлоромъ или іодомъ. Но можно и наоборотъ, замѣнять іодъ, въ нихъ заключающійся, этиломъ и постепенно превращать соединеніе, недостигшее предѣла, въ соединеніе насыщенное. Такъ, гг. Франкландъ и Буктонъ нашли, что при дѣйствіи іодистаго станъ-біэтила на цинкъ-этилъ образуется станъ-тетраэтилъ:

$$\left.\begin{matrix}Sn(C^2H^5)^2\\I^2\end{matrix}\right\} + \begin{matrix}Zn''\\(C^2H^5)^2\end{matrix} = \left.\begin{matrix}Zn''\\I^2\end{matrix}\right\} + Sn(C^2H^5)^4$$

іодистый станъ-біэтилъ. цинкъ-этилъ. іодистый цинкъ. станъ-тетраэтилъ.

Г. Кагуръ также пришелъ къ убѣжденію, что при дѣйствіи цинкъ-метила на іодистый станъ-тріэтилъ образуется соединеніе, представляющее собою станъ-тетраэтилъ, въ которомъ одна частица этила замѣщена одною частицею метила.

Долгое время приписывали олову пай въ половину меньшій противъ атомнаго вѣса нами принятаго, поэтому выражали составъ станъ-тетраэтила формулою $Sn(C^2H^5)^2$, станъ-біэтила формулою $Sn(C^2H^5)$, придавая станъ-тріэтилу формулу $Sn^2(C^2H^5)^3$. Но изслѣдованія плотности паровъ этихъ соединеній заставили удвоить формулы ихъ, между тѣмъ какъ, съ другой стороны, чистыя реакціи послѣдовательнаго замѣщенія, въ оловянноорганическихъ соединеніяхъ, этила хлоромъ или іодомъ, и существованіе двойнаго насыщеннаго оловяннаго соединенія этила и метила, заключающаго одну только частицу метила, химически доказы-

ваютъ, что вѣса частицъ этихъ тѣлъ, выведенные путемъ изслѣдованія плотности ихъ паровъ, представляютъ собою простѣйшее выраженіе истины. Если, слѣдовательно, принять, что атомный вѣсъ олова равенъ его старинному паю, то должно допустить присутствіе двухъ атомовъ олова въ оловянноорганическихъ соединеніяхъ. Но если атомный вѣсъ элемента есть наименьшее вѣсовое количество его, вступающее въ составъ частицы, то должно согласиться допустить, что атомный вѣсъ олова вдвое болѣе стариннаго пая его. Изученіе оловянноорганическихъ соединеній подтверждаетъ, слѣдовательно, вѣрность новаго атомнаго вѣса олова.

Іодистыя соединенія станъ-біэтила и станъ-тріэтила, при дѣйствіи на нихъ ѣдкихъ щелочей, образуютъ соотвѣтствующіе гидраты. Эти гидраты имѣютъ свойства основаній, и, вступая въ реакцію съ кислотами, даютъ хорошо опредѣленныя соли:

$$\left.\begin{matrix}Sn(C^2H^5)^2\\ I^2\end{matrix}\right\} + 2\left(\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\middle|O\right) = \left.\begin{matrix}Sn(C^2H^5)^2\\ H^2\end{matrix}\right\}O^2 + 2\left\{\begin{matrix}K\\ I\end{matrix}\right\}$$

іодистый станъ-біэтилъ. — ѣдкое кали. — гидратъ станъ-біэтила. — іодистый калій.

$$\left.\begin{matrix}Sn(C^2H^5)^3\\ I\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}Sn(C^2H^5)^3\\ H\end{matrix}\right\}O + \left\{\begin{matrix}K\\ I\end{matrix}\right\}$$

іодистый станъ-тріэтилъ. — ѣдкое кали. — гидратъ станъ-тріэтила. — іодистый калій.

Замѣщая, въ предшествующихъ реакціяхъ, іодистый этилъ іодистымъ метиломъ, мы получимъ метиловыя соединенія, которыя, по составу и свойствамъ, вполнѣ аналогичны соединеніямъ этиловымъ.

Пломбъ-этилъ и пломбъ-метилъ.—Соединенія свинца съ этиломъ и метиломъ (свинцовоорганическія тѣла) получаются при дѣйствіи іодистаго этила или іодистаго метила на сплавъ свинца съ натріемъ. Они, впрочемъ, легко добываются при реакціи цинкэтила или цинкъметила на хлористый свинецъ.

Составъ соединеній, образующихся при этой реакціи, изображается формулами: $Pb(C^2H^5)^4$ и $Pb(CH^3)^4$. Образованіе ихъ видно изъ слѣдующаго уравненія:

$$2PbCl^2 + \begin{matrix}2[Zn(C^2H^5)^2]\\ \text{или}\\ 2[Zn(CH^3)^2]\end{matrix} = 2\left(\begin{matrix}Zn\\ Cl^2\end{matrix}\right) + Pb + \begin{matrix}Pb(C^2H^5)^4\\ \text{или}\\ Pb(CH^3)^4\end{matrix}$$

хлористый свинецъ. — цинкъ-этилъ, или цинкъ-метилъ. — хлористый цинкъ. — свинецъ. — пломбъ-этилъ, или пломбъ-метилъ.

Пломъ-бэтилъ и пломбъметилъ представляютъ собою предѣлъ насыщенія свинцовыхъ соединеній и не имѣютъ, слѣдовательно, свойствъ радикаловъ. Но при нагрѣваніи этихъ тѣлъ съ хлористоводородною кислотою или іодомъ выдѣляется одна частица этила или метила въ

видѣ водородистаго или іодистаго соединенія, и образуются тѣла, составъ которыхъ выражается формулами: $Pb(C^2H^5)^3I$, $Pb(C^2H^5)^3Cl$, $Pb(CH^3)^3I$ и $Pb(CH^3)^3Cl$. Реакціи, сопровождающіяся образованіемъ этихъ соединеній, представлены въ слѣдующихъ уравненіяхъ:

$$Pb(C^2H^5)^4 + \left.\begin{matrix} I \\ I \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ I \end{matrix}\right\} + Pb(C^2H^5)^3I$$

пломбъ-этилъ. іодъ. іодистый этилъ. іодистый пломбъ-триэтилъ.

$$Pb(CH^3)^4 + HCl = CH^4 + Pb(CH^3)^3I$$

пломбъ-метилъ. хлористый водородъ. водородистый метилъ. хлористый пломбъ-метилъ.

Свойства свинцовоорганическихъ соединеній послужили поводомъ для установленія четырехатомнаго характера свинца.

Соединенія этила и метила съ ртутью. — Ртуть образуетъ со спиртными радикалами соединенія двухъ различныхъ порядковъ. Изъ соединеній ея съ этиломъ и метиломъ извѣстны:

Меркурозометилъ $Hg''(CH^3)$. Меркурозоэтилъ $Hg''(C^2H^5)$.

Меркуръ-метилъ $Hg''(CH^3)^2$. Меркуръ-этилъ $Hg''(C^2H^5)^2$.

При дѣйствіи іодистаго этила или іодистаго метила на ртуть, образуются продукты, составъ которыхъ *изображается* формулами $Hg(C^2H^5)I$ и $Hg(CH^3)I$. На эти соединенія должно смотрѣть, какъ на іодистыя соединенія одноатомныхъ радикаловъ меркурозоэтила $Hg''(C^2H^5)$ и меркурозометила $Hg''(CH^3)$, не существующія въ свободномъ состояніи. Изъ этого слѣдуетъ, что если удастся получить эти радикалы въ свободномъ состояніи, то частицы ихъ изобразятся формулами $\left.\begin{matrix} Hg''(C^2H^5) \\ Hg''(C^2H^5) \end{matrix}\right\}$ и $\left.\begin{matrix} Hg''(CH^3) \\ Hg''(CH^3) \end{matrix}\right\}$, потому что радикалы съ нечетною атомностью, при переходѣ въ свободное состояніе, соединяются между собою.

Въ іодистыхъ соединеніяхъ меркурозоэтила или меркурозометила можно замѣщать іодъ хлоромъ, бромомъ, синеродомъ и даже группою HO. Въ послѣднемъ случаѣ мы получимъ гидраты, которые вступаютъ въ реакцію съ кислотами, образуя соли.

При дѣйствіи цинкметила или цинкъ-этила на меркурозоэтилъ или меркурозометилъ, мы получимъ или меркуръ-этилъ, или меркурметилъ, или даже меркуръ-этилъ-метилъ.

$$2[Hg''(C^2H^5)I] + Zn(C^2H^5)^2 = \left.\begin{matrix} Zn'' \\ I^2 \end{matrix}\right\} + 2[Hg''(C^2H^5)^2]$$

іодистый меркурозоэтилъ. цинкъ-этилъ. іодистый цинкъ. меркуръ-этилъ.

$$2[Hg''(CH^3)I] + Zn(C^2H^5)^2 = \left.\begin{matrix} Zn'' \\ I^2 \end{matrix}\right\} + 2[Hg''(CH^3)^2]$$

іодистый меркурозометилъ. цинкъ-этилъ. іодистый цинкъ. меркуръ-метилъ.

$$2[Hg''(C^2H^5)I] + Zn(CH^3)^2 = \left.\begin{matrix}Zn''\\I^2\end{matrix}\right\} + 2[Hg''(C^2H^5)(CH^3)]$$

іодистый меркурозо-этилъ. цинкъ-метилъ. іодистый цинкъ. меркуръ-метилъ-этилъ.

Ртуть образуетъ съ радикалами амилъ и аллилъ соединенія, соотвѣтствующія этиловымъ и метиловымъ, и отличающіяся аналогичными свойствами и составомъ.

Мы уже прежде видѣли, что ртутноорганическія соединенія служатъ важнымъ доказательствомъ въ пользу принятаго нами атомнаго вѣса ртути.

РАДИКАЛЫ, СОДЕРЖАЩІЕ КИСЛОРОДЪ.

Опытъ показываетъ, что въ радикалахъ углеродистоводородныхъ можно замѣстить H^2 кислородомъ O столько разъ, сколько заключается единицъ въ числахъ, выражающихъ атомность этихъ радикаловъ.

Кислородъ содержащіе радикалы, которые образуются этимъ путемъ, могутъ съ типами вступать въ реакцію замѣщенія. Но такъ какъ эти радикалы электроотрицательны, то они образуютъ кислоты, если замѣщеніе происходитъ въ типѣ воды; поэтому ихъ называютъ кислотными радикалами.

Немногіе изъ кислотныхъ радикаловъ извѣстны въ свободномъ состояніи, и нельзя утверждать положительно, чтобы небольшое количество тѣлъ, описанныхъ какъ радикалы, дѣйствительно имѣютъ то строеніе, которое имъ приписываютъ.

Изъ описанныхъ кислотныхъ радикаловъ замѣчательны: бензоилъ $\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\C^7H^5O\end{matrix}\right\}$, куминилъ $\left.\begin{matrix}C^{10}H^{11}O\\C^{10}H^{11}O\end{matrix}\right\}$ и бутирилъ $\left.\begin{matrix}C^4H^7O\\C^4H^7O\end{matrix}\right\}$.

Эти тѣла получаются при дѣйствіи амальгамы натрія на хлористое соединеніе радикала:

$$2\left[\left.\begin{matrix}C^4H^7O\\Cl\end{matrix}\right\}\right] + \left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\} = 2\left(\left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}C^4H^7O\\C^4H^7O\end{matrix}\right\}$$

хлористый бутирилъ. натрій. хлористый натрій. бутирилъ.

или при дѣйствіи хлористаго радикала на соединеніе того же радикала съ щелочнымъ металломъ:

$$\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^7H^5O\\K\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^7H^5O\\C^7H^5O\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}$$

хлористый бензоилъ. бензоиловый калій. бензоилъ. хлористый калій.

Соединенія щелочныхъ металловъ съ кислотными радикалами, о которыхъ мы только-что упоминали, образуются при дѣйствіи металловъ этого класса на алдегиды.

$$2\left(\begin{matrix}C^7H^5O \\ H\end{matrix}\right\} \Big) + \left.\begin{matrix}K \\ K\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\} + 2\left(\begin{matrix}C^7H^5O \\ K\end{matrix}\right\} \Big)$$

бензойный алдегидъ. калій. водородъ. бензоиловый калій.

Свойства. — До сихъ поръ свойства кислотныхъ радикаловъ были мало изслѣдованы; извѣстно однако, что при дѣйствіи ѣдкаго кали и нагрѣванія, куминилъ превращается въ каліевую соль куминовой кислоты и въ водородистый куминилъ:

$$\left.\begin{matrix}C^{10}H^{11}O \\ C^{10}H^{11}O\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K \\ H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^{10}H^{11}O \\ K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^{10}H^{11}O \\ H\end{matrix}\right\}$$

куминилъ. ѣдкое кали. каліевая соль куминовой кислоты. водородистый куминилъ.

Кислотные радикалы, атомность которыхъ выше единицы, по нынѣшнее время въ свободномъ состояніи не получены.

ОРГАНИЧЕСКІЯ КИСЛОТЫ.

Органическія кислоты суть гидраты радикаловъ, содержащихъ кислородъ. Онѣ могутъ содержать различныя количества типическаго водорода, поэтому ихъ дѣлятъ на кислоты одно-, двухъ-, трехъ-.... *n*-атомныя.

Кромѣ того, при изученіи кислотъ должно обратить особенное вниманіе на основность ихъ, т. е. на способность атомовъ ихъ типическаго водорода замѣщаться металлами, при дѣйствіи на нихъ сильныхъ основаній. Извѣстно, что основность не всегда соотвѣтствуетъ атомности.

Очевидно, что кислота одноатомная можетъ быть только одноосновною; но въ числѣ кислотъ двухатомныхъ могутъ быть какъ одно, такъ и двухосновныя; между кислотами трехатомными теорія предвидитъ существованіе кислотъ одно-, двухъ- и трехосновныхъ. Вообще, каждый классъ кислотъ, имѣющихъ одинаковую атомность, содержитъ столько группъ кислотъ съ различною основностью, сколько существуетъ единицъ въ томъ числѣ, которымъ выражается атомность этихъ кислотъ.

Вслѣдствіе этихъ обстоятельствъ, необходимость заставляетъ подраздѣлять классъ двухатомныхъ кислотъ на два отдѣла: отдѣлъ кислотъ двухатомныхъ и одноосновныхъ, и отдѣлъ кислотъ двухатомныхъ и двухосновныхъ. Классъ кислотъ трехатомныхъ, на основаніи тѣхъ же

соображеній, долженъ естественно распасться на три отдѣла, классъ четырехатомныхъ кислотъ на четыре отдѣла и такъ далѣе. Спѣшимъ, впрочемъ, сообщить, что множество кислотъ этихъ классовъ и отдѣловъ, предвидимыхъ теоріею, по настоящее время еще не извѣстны.

Кислоты одноатомныя.

Эти кислоты происходятъ изъ спиртовъ одинаковой атомности, чрезъ замѣщеніе H^2 атомомъ O. Онѣ, слѣдовательно, всѣ безъ исключенія, содержатъ два атома кислорода. Намъ уже извѣстно, что каждому ряду углеродистыхъ водородовъ, насыщенныхъ или ненасыщенныхъ, соотвѣтствуетъ свой рядъ одноатомныхъ спиртовъ. Выводимъ далѣе, что каждому ряду одноатомныхъ спиртовъ соотвѣтствуетъ свой рядъ одноатомныхъ кислотъ.

Примѣры:

Углеродистые водороды:

C^nH^{2n+2}, C^nH^{2n}, C^nH^{2n-2}, C^nH^{2n-4}, C^nH^{2n-6}, C^nH^{2n-8}... и т. д.

Спирты:

$C^nH^{2n+2}O$, $C^nH^{2n}O$, $C^nH^{2n-2}O$, $C^nH^{2n-4}O$, $C^nH^{2n-6}O$, $C^nH^{2n-8}O$... и т. д.

Кислоты:

$C^nH^{2n}O^2$, $C^nH^{2n-2}O^2$, $C^nH^{2n-4}O^2$, $C^nH^{2n-6}O^2$, $C^nH^{2n-8}O^2$, $C^nH^{2n-10}O^2$... и т. д.

Лучше другихъ изслѣдованы кислоты, принадлежащія къ рядамъ $C^nH^{2n}O^2$ и $C^nH^{2n-8}O^2$. Изъ рядовъ другихъ кислотъ извѣстны въ настоящее время весьма немногіе.

Такъ какъ одноатомныя органическія кислоты показываютъ, къ какому бы ряду онѣ ни принадлежали, много общихъ свойствъ, то мы изучимъ ихъ вмѣстѣ и ограничимся указаніемъ, въ концѣ нашей статьи, на нѣкоторыя особенности, замѣчаемыя въ нѣкоторыхъ опредѣленныхъ рядахъ. Сверхъ того, мы остановимся, отдѣльно, на изслѣдованіи свойствъ муравьиной кислоты, перваго члена въ ряду жирныхъ кислотъ, т. е. кислотъ перваго ряда, потому что эта кислота отличается свойствами, незамѣчаемыми въ гомологахъ ея.

Добываніе. — *Первый способъ.* — Обрабатываютъ спиртъ платиновою чернью, въ соприкосновеніи съ воздухомъ или съ другимъ окисляющимъ средствомъ; при этомъ образуется вода и кислота, соотвѣтствующая спирту.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O$$

спиртъ. кислородъ. вода. уксусная кислота.

Второй способъ. — Подвергаютъ алдегиды дѣйствію окисляющихъ средствъ; тогда алдегиды соединяются съ однимъ атомомъ кислорода и превращаются въ кислоты:

$$2\left(\left.\begin{matrix}C^7H^5O \\ H\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}O \\ O\end{matrix}\right\} = 2\left(\left.\begin{matrix}C^7H^5O \\ H\end{matrix}\right\}O\right)$$

БЕНЗОЙНЫЙ АЛДЕГИДЪ. КИСЛОРОДЪ. БЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА.

Третій способъ. — Дѣйствуютъ на соединенія калія съ спиртнымъ радикаломъ угольнымъ ангидритомъ:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5 \\ K\end{matrix}\right\} + CO^2 = \left.\begin{matrix}C^3H^5O \\ K\end{matrix}\right\}O$$

КАЛІУМЪ-ЭТИЛЪ. УГОЛЬНЫЙ АНГИДРИТЪ. ПРОПІОНОКАЛІЕВАЯ СОЛЬ.

Этотъ способъ былъ бы, безъ сомнѣнія, на столько же общимъ, какъ и два предъидущіе, если бы возможно было легко и удобно соединять калій или натрій съ спиртными радикалами. Къ сожалѣнію однако, это удается только съ большимъ трудомъ. Удалось примѣнить его къ добыванію кислотъ: уксусной и пропіоновой.

Четвертый способъ. — Нагрѣваютъ спиртной растворъ ѣдкаго кали съ синеродистымъ соединеніемъ спиртнаго радикала (нитрилъ); при этомъ отдѣляется аммоніакъ и образуется каліевая соль кислоты, соотвѣтствующей слѣдующему, высшему гомологу спирта, синеродистое производное котораго введено въ реакцію.

Примѣръ:

$$\left.\begin{matrix}CH^3 \\ CN\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K \\ H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^3O \\ K\end{matrix}\right\}O + NH^3$$

СИНЕРОДИСТЫЙ МЕТИЛЪ. ѢДКОЕ КАЛИ. ВОДА. УКСУСНОКАЛІЕВАЯ СОЛЬ. АММОНІАКЪ.

Изъ этого примѣра видно, что изъ синеродистаго метила, производнаго отъ метиловаго спирта CH^4O, образуется уксусная кислота, которая происходитъ отъ спирта этиловаго C^2H^6O, т. е. отъ перваго высшаго гомолога, слѣдующаго за спиртомъ метиловымъ.

Этотъ способъ принадлежитъ къ числу общихъ. Однако, г. Канниццаро нашелъ, что въ ряду ароматическихъ кислотъ, т. е. въ томъ ряду, углеродистые водороды котораго соотвѣтствуютъ формулѣ C^nH^{2n-6}, кислоты, добытыя при посредствѣ синеродистыхъ радикаловъ, представляютъ не настоящіе гомологи остальныхъ кислотъ, а только изомеры ихъ.

Бензойной кислотѣ C^7H^6O, напр., соотвѣтствуетъ бензойный спиртъ C^7H^8O; однако, при посредствѣ синеродистаго производнаго этого спирта получаютъ кислоту, составъ которой соотвѣтствуетъ формулѣ C^8H^6O. Но эта кислота, которая по составу кажется гомологичною бензойной кислотѣ, есть, въ сущности, не что иное, какъ изомеръ настоящаго гомолога, свойства котораго хорошо изслѣдованы.

Очень можетъ быть, что этотъ фактъ встрѣтится и въ другихъ рядахъ, и что большая часть кислотъ, принимаемыхъ въ настоящее время за тожественныя, представляютъ на самомъ дѣлѣ только изомеры.

Всѣ вышеописанные способы суть общіе или могутъ быть такими. Способы, къ описанію которыхъ мы теперь приступаемъ, примѣнимы только для того или другаго ряда.

Пятый способъ. — Дѣйствуютъ ѣдкимъ кали на тѣла, которыя могутъ непосредственно вступить съ нимъ въ реакцію, подъ вліяніемъ болѣе или менѣе возвышенной температуры. Тогда образуются каліевыя соли, изъ которыхъ легко добыть свободную кислоту.

Извѣстны только два примѣра этого способа добыванія кислотъ: образованіе муравьиной кислоты при посредствѣ окиси углерода, и образованіе камфолевой кислоты при посредствѣ камфоры:

$$KHO + CO = \left.\begin{matrix} CHO \\ K \end{matrix}\right\} O$$

ѣдкое кали. окись углерода. муравьинокаліевая соль.

$$KHO + C^{10}H^{16}O = \left.\begin{matrix} C^{10}H^{17}O \\ K \end{matrix}\right\} O$$

ѣдкое кали. камфора. камфолевокаліевая соль.

Шестой способъ. — Нѣкоторыя кислоты имѣютъ способность соединяться съ водородомъ, превращаясь при этомъ въ кислоты, содержащіе больше водорода. Этимъ путемъ кислоты ряда $C^nH^{2n-2}O^2$ превращаются въ кислоты жирнаго порядка $C^nH^{2n}O^2$. Такимъ образомъ, удалось г. Кольбе превратить кислоту бензойную $C^7H^6O^2$ въ кислоту гидробензойную $C^7H^8O^2$.

Можно также соединить кислоту первоначально съ бромомъ, и потомъ замѣнить этотъ элементъ водородомъ. Работая по этому способу удалось превратить коричную (перуанскую) кислоту $C^9H^8O^2$ въ новую кислоту состава $C^9H^{10}O^2$.

Седьмой способъ. — Нѣкоторыя кислоты получаются путемъ прямаго окисленія углеродистыхъ водородовъ; но эти реакціи рѣдко бываютъ достаточно чисты, потому что углеродистый водородъ, при этомъ, обыкновенно теряетъ часть своего углерода. Обрабатывая цименъ $C^{10}H^{14}$ слабою азотною кислотою удалось добыть толуиновую кислоту $C^8H^8O^2$; точно также получають при окисленіи кумена C^9H^{12} кислоту бензойную $C^7H^6O^2$.

Осьмой способъ. — При помощи данной кислоты можно добыть кислоту, содержащую менѣе водорода. Для этого достаточно приготовить однобромистое производное этой кислоты, и подвергнуть его дѣйствію

сухой окиси серебра, отнимающей у него HBr. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ реакція удается также при употребленіи сырой окиси серебра.

Примѣръ реакція этого порядка представляетъ превращеніе стеариновой кислоты $C^{18}H^{36}O^2$ въ изомеръ кислоты олеиновой $C^{18}H^{34}O^2$:

$$2(C^{18}H^{35}BrO^2) + \left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}O = 2\left(\left.\begin{matrix}Ag\\Br\end{matrix}\right\}\right) + 2C^{18}H^{34}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

КИСЛОТА БРОМОСТЕАРИНОВАЯ. ОКИСЬ СЕРЕБРА. БРОМИСТОЕ СЕРЕБРО. НОВАЯ КИСЛОТА. ВОДА.

Девятый способъ. — Одноатомныя кислоты могутъ быть добыты при дѣйствіи воды на хлористыя соединенія соотвѣтствующаго радикала; при этомъ, какъ побочный продуктъ, получается хлористый водородъ:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

ХЛОРИСТЫЙ АЦЕТИЛЪ. ВОДА. УКСУСНАЯ КИСЛОТА. ХЛОРИСТЫЙ ВОДОРОДЪ.

Этотъ способъ добыванія кислотъ пріобрѣлъ въ наукѣ особенный интересъ, съ тѣхъ поръ, какъ удалось г. Гарницъ-Гарницкому добыть хлористый бензоилъ, обрабатывая пары бензина хлористымъ карбониломъ.

$$C^6H^6 + CO''Cl^2 = \left.\begin{matrix}C^6H^5,CO\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

БЕНЗИНЪ. ХЛОРИСТЫЙ КАРБОНИЛЪ. ХЛОРИСТЫЙ БЕНЗОИЛЪ. ХЛОРИСТЫЙ ВОДОРОДЪ.

Весьма вѣроятно, что при замѣнѣ бензина другими углеродистыми водородами, удастся добыть и другія кислоты; словомъ, очень можетъ быть, что этотъ способъ сдѣлается со временемъ общимъ.

Десятый способъ. — Кислота коричная $C^9H^8O^2$ была добыта при дѣйствіи хлорацетена C^2H^3Cl на бензойнокаліевую соль:

$$C^2H^3Cl + \left.\begin{matrix}C^7H^5O\\K\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^9H^7O\\H\end{matrix}\right\}O$$

ХЛОРАЦЕТЕНЪ. БЕНЗОЙНОКАЛІЕВАЯ СОЛЬ. ХЛОРИСТЫЙ КАЛІЙ. КОРИЧНАЯ КИСЛОТА.

Хлорацетенъ, необходимый для этой реакціи, получается при дѣйствіи хлористаго карбонила на обыкновенный алдегидъ:

$$C^2H^4O + CO''Cl^2 = \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + CO^2 + C^2H^3Cl.$$

АЛДЕГИДЪ. ХЛОРИСТЫЙ КАРБОНИЛЪ. ХЛОРИСТЫЙ ВОДОРОДЪ. УГОЛЬНЫЙ АНГИДРИТЪ. ХЛОРАЦЕТЕНЪ.

Очень можетъ быть, что при замѣнѣ бензойнокаліевой соли другою солью металловъ щелочей, удастся этимъ же способомъ добыть другія кислоты этого же ряда или другихъ рядовъ.

Работая по одному изъ этихъ способовъ, мы, бо́льшею частью, получимъ кислоту въ состоянiи соли; но нѣтъ ничего легче, какъ извлечь изъ данной соли свободную кислоту.

Если кислота летуча, то достаточно перегнать соль, смѣшавъ ее предварительно съ сѣрною кислотою. Если она не летуча, то слѣдуетъ превратить ее въ свинцовую соль, которую потомъ обрабатываютъ сѣрнистымъ водородомъ, въ присутствiи воды. Выдѣляющiйся при этомъ сѣрнистый свинецъ отдѣляютъ процѣживанiемъ, тогда свободная кислота перейдетъ въ растворъ, изъ котораго ее получаютъ путемъ выпариванiя. Приготовленiе свинцовыхъ солей не сопряжено, впрочемъ ни съ какимъ затрудненiемъ; онѣ, дѣйствительно, почти всѣ нерастворимы и добываются путемъ двойнаго разложенiя, причемъ смѣшиваютъ растворы солей съ уксусносвинцовою солью.

Свойства кислотъ. — 1) Если смѣсь одной изъ этихъ кислотъ съ избыткомъ извести накалить до-красна, то образуется водородистое соединенiе спиртнаго радикала, стоящаго въ гомологическомъ ряду одною ступенью ниже. Такъ, изъ уксусной кислоты $C^2H^4O^2$ получаютъ водородистый метилъ CH^4, изъ бензойной кислоты $C^7H^6O^2$ бензинъ C^6H^6 и т. д.

$$\underset{\text{уксусная кислота}}{C^2H^4O^2} = \underset{\text{угольный ангидритъ}}{CO^2} + \underset{\text{водородистый метилъ}}{CH^4}$$

Это свойство особенно ясно видно на кислотахъ ароматическаго ряда и на кислотѣ уксусной. При дѣйствiи ѣдкой извести на остальныя кислоты происходятъ обыкновенно второстепенныя реакцiи между образовавшимся углеродистымъ водородомъ и углекислымъ газомъ; однако, смыслъ реакцiи остается тотъ же.

2) Если перегонять тѣсную смѣсь известковой соли одной изъ кислотъ съ известковою солью муравьиной кислоты, то образуется соль углеизвестковая и соединенiе, отличающееся, по составу, отъ кислоты тѣмъ, что оно содержитъ однимъ атомомъ кислорода менѣе. Эти соединенiя называются алдегидами.

$$\underset{\text{уксусно-известковая соль}}{\left.\begin{matrix}(C^2H^3O)^2\\ Ca''\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{муравьино-известковая соль}}{\left.\begin{matrix}(CHO)^2\\ Ca''\end{matrix}\right\}O^2} = \underset{\text{углеизвестковая соль}}{2\left(\left.\begin{matrix}CO''\\ Ca''\end{matrix}\right\}O^2\right)} + \underset{\text{алдегидъ}}{2C^2H^4O}$$

3) Если подвергнуть известковую или баритовую соль одной изъ этихъ кислотъ перегонкѣ, то происходитъ реакцiя аналогичная предъидущей, причемъ образуются углебаритовыя или углеизвестковыя соли. Органическiя тѣла, происходящiя при этой реакцiи, представляютъ собою двойную частицу испытуемой кислоты, изъ которой

выдѣлилась одна частица угольнаго ангидрита. Такія тѣла называются кетонами.

$$\left.\begin{matrix}(C^2H^3O)^2\\ Ca''\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}CO''\\ Ca''\end{matrix}\right\}O^2 + C^3H^6O.$$

уксусноизвестковая соль. — угleизвестковая соль. — ацетонъ.

4) Хлоръ и бромъ могутъ, атомъ за атомомъ, замѣщать водородъ этихъ кислотъ; одинъ, однако, изъ атомовъ водорода остается незамѣщеннымъ этими металлоидами. Реакція замѣщенія хлоромъ или бромомъ происходитъ иногда при обыкновенной температурѣ, иногда же требуется содѣйствіе нагрѣванія, разсѣяннаго свѣта, или присутствіе солнечнаго свѣта.

Водородъ этихъ кислотъ можетъ быть также замѣщенъ іодомъ, но замѣщеніе это происходитъ, какъ показалъ г. Кекуле, не непосредственно, потому что іодистый водородъ, въ присутствіи іодныхъ металептическихъ производныхъ кислотъ, разлагается на свободный іодъ, возстановляя изъ іоднаго производнаго первоначальное тѣло. Извѣстно однако, что іодъ не можетъ образовать металептическаго производнаго, не образуя въ то же время іодистоводородной кислоты; поэтому, при н посредственномъ дѣйствіи іода всегда происходитъ второстепенная реакція, прямо противоположная первой, и въ заключеніе, снова происходитъ та кислота, которая была первоначально введена въ реакцію.

Реакціи замѣщенія водорода хлоромъ или бромомъ могутъ быть выражены въ слѣдующихъ уравненіяхъ:

$$C^2H^4O^2 + \left.\begin{matrix}Br\\ Br\end{matrix}\right\} = C^2H^3BrO^2 + \left.\begin{matrix}H\\ Br\end{matrix}\right\}$$

уксусная кислота. — бромъ. — бромоуксусная кислота. — бромистый водородъ.

$$C^7H^6O^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}Cl\\ Cl\end{matrix}\right\}\right) = C^7H^4Cl^2O^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\ Cl\end{matrix}\right\}\right)$$

бензойная кислота. — хлоръ. — двухлоробензойная кислота. — хлористый водородъ.

Іодистые продукты металептическаго замѣщенія приготовляются изъ соотвѣтствующихъ бромистыхъ производныхъ, нагрѣвая ихъ съ іодистымъ каліемъ:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^2BrO\\ C^2H^5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\ I\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^2H^2IO\\ C^2H^5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\ Br\end{matrix}\right\}$$

бромоуксусный эфиръ. — іодистый калій. — іодоуксусный эфиръ. — бромистый калій.

5) При нагрѣваніи хлористыхъ или бромистыхъ производныхъ кислотъ съ водою и окисью серебра, хлоръ и бромъ вступаютъ въ соединеніе съ серебромъ, между тѣмъ какъ каждый атомъ этихъ металлоидовъ замѣщается группою HO. Образующіяся при этомъ кислоты

отличаются отъ кислотъ первоначальныхъ тѣмъ, что онѣ содержатъ столько атомовъ кислорода болѣе, сколько въ послѣднихъ находилось атомовъ хлора или брома.

Примѣръ:

$2(C^2H^3BrO^2)$	+	Ag^2O	+	H^2O	=	$2AgBr$	+	$2C^2H^4O^3$
бромоуксусная кислота.		окись серебра.		вода.		бромистое серебро.		гликолевая кислота.
$C^4H^6Br^2O^2$	+	Ag^2O	+	H^2O	=	$2AgBr$	+	$C^4H^8O^4$
двубромомасляная кислота.		окись серебра.		вода.		бромистое серебро.		двуоксимасляная кислота.

Изъ этихъ примѣровъ видно, что гликолевая кислота $C^2H^4O^3$ содержитъ кислорода однимъ атомомъ болѣе, чѣмъ кислота уксусная, и что двуоксимасляная кислота имѣетъ двумя атомами кислорода болѣе, чѣмъ кислота масляная. Кислоты трихлороуксусная и двухлороуксусная недостаточно постоянны и не могутъ вступать въ реакціи этого рода, потому что частицы ихъ вполнѣ разрушаются.

6) При дѣйствіи спиртнаго раствора аммоніака на однохлористые или однобромистые продукты металептическаго замѣщенія, образуется хлористый аммоній, и моноамидъ той кислоты, которая содержитъ однимъ атомомъ кислорода болѣе, чѣмъ та кислота, галоидныя производныя которой введены въ реакцію.

Такимъ образомъ, изъ *однохлороуксусной кислоты* образуется гликолевый моноамидъ, извѣстный подъ названіемъ *гликоколя*, изъ кислоты *бромомасляной* моноамидъ *оксимасляный* и т. д.

$C^2H^3ClO^2$	+	$2NH^3$	=	NH^4Cl	+	$C^2H^5NO^2$
хлороуксусная кислота.		аммоніакъ.		хлористый аммоній.		гликоколь.

7) Спирты, при обыкновенной температурѣ, на одноатомныя кислоты не дѣйствуютъ, но при нагрѣваніи выдѣляется вода и образуется сложный эѳиръ. Изучая спирты, мы, однако, видѣли, что въ какихъ бы вѣсовыхъ отношеніяхъ мы ни взяли спиртъ и кислоту, никогда не удастся произвесть полную реакцію, и всегда часть, какъ того, такъ и другаго тѣла, останется въ свободномъ состояніи.

8) Хлористыя и бромистыя соединенія фосфора, какъ и оксихлористыя и оксибромистыя соединенія этого металлоида, легко вступаютъ въ реакціи съ кислотами этой группы и съ ихъ солями. Если употреблять трехлористыя и трехбромистыя соединенія, то фосфоръ, при этихъ реакціяхъ, превращается въ фосфористую кислоту; если же ввести въ реакцію пятихлористыя и пятибромистыя соединенія, или соединенія оксихлористыя и оксибромистыя, то фосфоръ превратится въ кислоту фосфорную. При дѣйствіи трехлористаго или трехбромистаго

фосфора сначала образуются окcихлористыя или оксибромистыя соединенія, которыя впослѣдствіи опять разрушаются.

$$C^7H^6O^2 + PCl^5 = PCl^3O + \left.\begin{matrix}C^7H^5O\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

бензойная кислота. пятихлористый фосфоръ. хлорокись фосфора. хлористый бензоилъ. хлористый водородъ.

$$3(C^7H^6O^2) + PCl^3O = PH^3O^4 + 3\left(\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\Cl\end{matrix}\right\}\right)$$

бензойная кислота. хлорокись фосфора. фосфорная кислота. хлористый бензоилъ.

$$3(C^2H^4O^2) + PCl^3 = PH^3O^3 + 3\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Cl\end{matrix}\right\}\right)$$

уксусная кислота. трехлористый фосфоръ. фосфористая кислота. хлористый ацетилъ.

9) Хлористыя соединенія кислотныхъ радикаловъ (хлорангидриты кислотъ), будучи приведены въ соприкосновеніе съ водою, разлагаются, образуя хлористый водородъ и соотвѣтствующую кислоту.

$$\left.\begin{matrix}C^5H^9O\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^5H^9O\\H\end{matrix}\right\}O.$$

хлористый валерилъ. вода. хлористый водородъ. валеріановая соль.

10) Въ присутствіи спиртовъ хлорангидриты кислотъ превращаются въ сложные эѳиры и хлористый водородъ:

$$\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^7H^5O\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

хлористый бензоилъ. спиртъ. бензойный эѳиръ. хлористый водородъ.

11) При нагрѣваніи ихъ, въ продолженіе нѣсколькихъ дней, до 200°, въ запаянныхъ трубкахъ, съ пятихлористымъ фосфоромъ, хлорангидриты подвергаются двойному разложенію: образуется хлорокись фосфора и соединеніе, которое содержитъ три атома хлора и изомерно трехлористому производному отъ основнаго углеродистаго водорода ряда.

$$\left.\begin{matrix}C^4H^7O\\Cl\end{matrix}\right\} + PCl^5 = PCl^3O + C^4H^7Cl^3$$

хлористый бутирилъ. пятихлористый фосфоръ. хлорокись фосфора.

Тѣло $C^4H^7Cl^3$ изомерно трехлористому производному основнаго углеродистаго водорода масляннаго ряда C^4H^{10}.

12) Хлорангидриты кислотъ сильно реагируютъ на аммоніакальный газъ, производя хлористый аммоній и амидъ той кислоты, радикалъ которой введенъ въ реакцію.

отличаются отъ кислотъ первоначальныхъ тѣмъ, что онѣ содержатъ столько атомовъ кислорода болѣе, сколько въ послѣднихъ находилось атомовъ хлора или брома.

Примѣръ:

$$2(C^2H^3BrO^2) + Ag^2O + H^2O = 2AgBr + 2C^2H^4O^3$$

бромоуксусная кислота. окись серебра. вода. бромистое серебро. гликолевая кислота.

$$C^4H^6Br^2O^2 + Ag^2O + H^2O = 2AgBr + C^4H^8O^4$$

двубромомасляная кислота. окись серебра. вода. бромистое серебро. двуоксимасляная кислота.

Изъ этихъ примѣровъ видно, что гликолевая кислота $C^2H^4O^3$ содержитъ кислорода однимъ атомомъ болѣе, чѣмъ кислота уксусная, и что двуоксимасляная кислота имѣетъ двумя атомами кислорода болѣе, чѣмъ кислота масляная. Кислоты трихлороуксусная и двухлороуксусная недостаточно постоянны и не могутъ вступать въ реакціи этого рода, потому *что частицы ихъ вполнѣ разрушаются.*

6) При дѣйствіи спиртнаго раствора аммоніака на одпохлористые или однобромистые продукты металептическаго замѣщенія, образуется хлористый аммоній, и моноамидъ той кислоты, которая содержитъ однимъ атомомъ кислорода болѣе, чѣмъ та кислота, галоидныя производныя которой введены въ реакцію.

Такимъ образомъ, изъ однохлороуксусной кислоты образуется гликолевый моноамидъ, извѣстный подъ названіемъ гликоколя, изъ кислоты бромомасляной моноамидъ оксимасляный и т. д.

$$C^2H^3ClO^2 + 2NH^3 = NH^4Cl + C^2H^5NO^2$$

хлороуксусная кислота. аммоніакъ. хлористый аммоній. гликоколь.

7) Спирты, *при обыкновенной температурѣ, на одноатомныя кислоты* не дѣйствуютъ, но при нагрѣваніи выдѣляется вода и образуется сложный эфиръ. Изучая спирты, мы, однако, видѣли, что въ какихъ бы вѣсовыхъ отношеніяхъ мы ни взяли спиртъ и кислоту, никогда не удастся произвесть полную реакцію, и всегда часть, какъ того, такъ и другаго тѣла, *останется въ свободномъ состояніи.*

8) Хлористыя и бромистыя соединенія фосфора, какъ и оксихлористыя и оксибромистыя соединенія этого металлоида, легко вступаютъ въ реакціи съ кислотами этой группы и съ ихъ солями. Если употреблять трехлористыя и трехбромистыя соединенія, то фосфоръ, при этихъ реакціяхъ, превращается въ фосфористую кислоту; если же ввести въ реакцію пятихлористыя и пятибромистыя соединенія, или соединенія оксихлористыя и оксибромистыя, то фосфоръ превратится въ кислоту фосфорную. При дѣйствіи трехлористаго или трехбромистаго

фосфора сначала образуются оксихлористыя или оксибромистыя соединенія, которыя впослѣдствіи опять разрушаются.

$$C^7H^6O^2 + PCl^5 = PCl^3O + \left.\begin{matrix}C^7H^5O\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

бензойная кислота. — пятихлористый фосфоръ. — хлорокись фосфора. — хлористый бензоилъ. — хлористый водородъ.

$$3(C^7H^6O^2) + PCl^3O = PH^3O^4 + 3\left(\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\Cl\end{matrix}\right\}\right)$$

бензойная кислота. — хлорокись фосфора. — фосфорная кислота. — хлористый бензоилъ.

$$3(C^2H^4O^2) + PCl^3 = PH^3O^3 + 3\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Cl\end{matrix}\right\}\right)$$

уксусная кислота. — треххлористый фосфоръ. — фосфористая кислота. — хлористый ацетилъ.

9) Хлористыя соединенія кислотныхъ радикаловъ (хлорангидриты кислотъ), будучи приведены въ соприкосновеніе съ водою, разлагаются, образуя хлористый водородъ и соотвѣтствующую кислоту.

$$\left.\begin{matrix}C^5H^9O\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^5H^9O\\H\end{matrix}\right\}O.$$

хлористый валерилъ. — вода. — хлористый водородъ. — валеріановая соль.

10) Въ присутствіи спиртовъ хлорангидриты кислотъ превращаются въ сложные эѳиры и хлористый водородъ:

$$\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^7H^5O\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

хлористый бензоилъ. — спиртъ. — бензойный эѳиръ. — хлористый водородъ.

11) При нагрѣваніи ихъ, въ продолженіе нѣсколькихъ дней, до 200°, въ запаянныхъ трубкахъ, съ пятихлористымъ фосфоромъ, хлорангидриты подвергаются двойному разложенію: образуется хлорокись фосфора и соединеніе, которое содержитъ три атома хлора и изомерно треххлористому производному отъ основнаго углеродистаго водорода ряда.

$$\left.\begin{matrix}C^4H^7O\\Cl\end{matrix}\right\} + PCl^5 = PCl^3O + C^4H^7Cl^3$$

хлористый бутирилъ. — пятихлористый фосфоръ. — хлорокись фосфора.

Тѣло $C^4H^7Cl^3$ изомерно треххлористому производному основнаго углеродистаго водорода масляннаго ряда C^4H^{10}.

12) Хлорангидриты кислотъ сильно реагируютъ на аммоніакальный газъ, производя хлористый аммоній и амидъ той кислоты, радикалъ которой введенъ въ реакцію.

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ Cl \end{matrix}\right\} + 2NH^3 = NH^4Cl + C^2H^5NO$$

хлористый ацетилъ. — аммоніакъ. — хлористый аммоній. — ацетамидъ.

13) При перегонкѣ смѣси хлорангидрита съ каліевою солью соотвѣтствующей кислоты образуются хлористый металлъ и ангидритъ кислоты:

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ K \end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^3O \end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix} K \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

хлористый ацетилъ. — уксуснокаліевая соль. — уксусный ангидритъ. — хлористый калій.

Но если перегонять хлорангидритъ, предварительно смѣшанный съ каліевой солью такой кислоты, которая содержитъ радикалъ, различный отъ радикала, заключающагося въ хлорангидритѣ, то образуется смѣшанный ангидритъ, заключающій два различные радикала.

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C^7H^5O \\ K \end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix} C^7H^5O \\ C^2H^3O \end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix} K \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

хлористый ацетилъ. — бензойнокаліевая соль. — уксуснобензойный ангидритъ. — хлористый калій.

14) Кислотные ангидриты сполна превращаются, въ присутствіи обыкновенныхъ эѳировъ, въ эѳиры сложные. Въ присутствіи спиртовъ образуется смѣсь сложнаго эѳира съ нормальною кислотою.

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^3O \end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\}O = 2\left(\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\}O\right)$$

уксусный ангидритъ. — сѣрный эѳиръ. — уксусный эѳиръ.

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^3O \end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ H \end{matrix}\right\}O$$

уксусный ангидритъ. — спиртъ. — уксусный эѳиръ. — уксусная кислота.

15) При дѣйствіи аммоніакальнаго газа, ангидриты одноосновныхъ кислотъ превращаются въ смѣсь амида съ аммоніакальною солью.

$$\left.\begin{matrix} C^7H^5O \\ C^7H^5O \end{matrix}\right\}O + 2NH^3 = \left.\begin{matrix} C^7H^5O \\ NH^4 \end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix} C^7H^5O \\ H \\ H \end{matrix}\right\}N$$

ангидритъ бензойный. — аммоніакъ. — бензойно-аммоніачная соль. — бензамидъ.

Если ввести въ реакцію смѣшанный ангидритъ, то одинъ изъ двухъ радикаловъ переходитъ въ амидъ, а другой превращается въ аммоніакальную соль.

16) Подъ вліяніемъ хлора ангидриты одноосновныхъ кислотъ распадаются; одинъ изъ двухъ радикаловъ превращается въ хлорангидритъ, между тѣмъ какъ остатокъ, состоящій изъ другаго радикала и изъ атома типическаго кислорода, соединяется съ другимъ атомомъ хлора, образуя однохлорное производное нормальной кислоты:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^2H^2ClO\\H\end{matrix}\right\}O$$

уксусный ангидритъ. хлоръ. хлористый ацетилъ. хлороуксусная кислота.

Если замѣнить хлоръ хлористоводороднымъ газомъ, то реакція въ сущности не измѣняется, но, вмѣсто хлорнаго производнаго нормальной кислоты, образуется сама кислота:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O$$

уксусный ангидритъ. хлористый водородъ. хлористый ацетилъ. уксусная кислота.

17) Съ водою кислотные ангидриты вступаютъ въ реакцію двойнаго разложенія, причемъ изъ одной частицы ангидрита образуются двѣ частицы кислоты:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = 2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

уксусный ангидритъ. вода. уксусная кислота.

18) Одноосновныя кислоты изъ ряда $C^nH^{2n}O^2$ (жирныхъ кислотъ) легко образуютъ кислыя соли, путемъ соединенія одной частицы средней соли съ одною частицею кислоты. На эти соли нельзя смотрѣть, какъ на соединенія истинноатомныя; они, вѣроятно, суть среднія соли, въ которыхъ нѣкоторое количество кислоты играетъ роль кристаллизаціонной воды.

19) Ненасыщенныя кислоты непосредственно соединяются съ бромомъ или водородомъ.

$$C^9H^8O^2 + Br^2 = C^9H^8Br^2O^2$$

кислота коричная. бромъ. кислота двубромоксиленовая.

20) Кислоты ряда $C^nH^{2n-2}O^2$ превращаются, подъ вліяніемъ расплавленнаго ѣдкаго кали, въ двѣ кислоты, содержащія менѣе углерода, изъ ряда $C^nH^{2n}O^2$, причемъ выдѣляется водородный газъ. Кислоты, составъ которыхъ соотвѣтствуетъ общей формулѣ $C^nH^{2n-10}O^2$, подвергаются подобной же реакціи, съ тою лишь разницею, что въ этомъ случаѣ образуются не двѣ жирныя кислоты, но одна кислота жирная и одна кислота ароматическая.

$$C^{18}H^{34}O^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O +$$

олеиновая кислота. ѣдкое кали. уксусный калій.

$$+ \left.\begin{matrix}C^{16}H^{31}O\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$$

пальмитиновый калій. водородъ.

$$C^9H^8O^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^7H^5O\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$$

коричная кислота. ѣдкое кали. уксусный калій. бензойный калій. водородъ.

Одноатомныя кислоты, извѣстныя въ настоящее время.

1) *Рядъ* $C^nH^{2n}O^2$:

Муравьиная кислота CH^2O^2 соотвѣтствуетъ метиловому спирту CH^4O.

Уксусная кислота $C^2H^4O^2$ соотвѣтствуетъ этиловому (винному) спирту C^2H^6O. Эта кислота издавна извѣстна въ видѣ слабаго воднаго раствора, называемаго уксусомъ; о немъ упоминается даже въ Ветхомъ Завѣтѣ. Его обыкновенно получаютъ путемъ окисленія спирта, при посредствѣ фермента (уксуснаго гнѣзда). Для техническихъ цѣлей обыкновенно употребляютъ уксусную кислоту, полученную при сухой перегонкѣ дерева.

Безводная (кристаллическая) уксусная кислота получается при перегонкѣ смѣси сухой уксуснонатріевой соли (5 частей) съ крѣпкою сѣрною кислотою (6 части). Дестиллатъ взбалтываютъ съ перекисью марганца, для удаленія примѣси сѣрнистой кислоты, и снова перегоняютъ надъ новою порціею сухой уксуснонатріевой соли, собирая только послѣднія порціи перегона.

При температурѣ ниже 17° кристаллическая уксусная кислота тверда, окристаллована и показываетъ листовое сложеніе. Но при температурахъ болѣе высокихъ она представляетъ безцвѣтную жидкость удушливаго запаха, производящую на кожѣ пузыри. Водяной растворъ, состоящій изъ смѣси четырехъ частей уксусной кислоты съ одною частью воды, имѣетъ большій удѣльный вѣсъ (1,0735), чѣмъ кислота безводная, удѣльный вѣсъ которой = 1,0635.

Пропіоновая кислота $C^3H^6O^2$ соотвѣтствуетъ пропиловому спирту C^3H^8O. Ее обыкновенно добываютъ изъ синеродистаго этила (пропіонитрила), приливая его по каплямъ къ спиртному раствору ѣдкаго кали, и кипятя смѣсь. Реакція производится въ тубулатной ретортѣ и сопровождается отдѣленіемъ аммоніакальнаго газа. Въ ретортѣ остается пропіоновый калій, изъ котораго и получаютъ, послѣ отгонки спирта, пропіоновую кислоту, перегоняя съ слабою сѣрною кислотою. Сопровождающія ее кислоты: муравьиную и уксусную, отдѣляютъ отъ пропіоновой кислоты, разрушая муравьиную кислоту окисью ртути и выдѣляя уксусную кислоту, превративъ ее предварительно въ натровую соль, путемъ кристаллизаціи. Пропіоновый натрій остается въ растворѣ. Пропіоновую кислоту выдѣляютъ изъ раствора, обрабатывая его хлористымъ кальціемъ.

Пропіоновая кислота запахомъ весьма похожа на кислоту уксусную; она растворяется въ водѣ во всѣхъ пропорціяхъ и выдѣляется изъ

растворовъ дѣйствіемъ солей (напр. хлористаго кальція). Соли ея кристаллизуются и въ водѣ легко растворяются.

Масляная кислота $C^4H^8O^2$ соотвѣтствуетъ бутиловому спирту $C^4H^{10}O$. Она заключается въ коровьемъ маслѣ, изъ котораго ее, впрочемъ, трудно извлечь; кромѣ того, она найдена въ мясной жидкости и въ поту животныхъ, въ сладкихъ стручьяхъ (плодахъ Ceratonia siliqua) и въ плодахъ Tamarindus indica.

Гг. Pelouze и Gélis показали, что масляная кислота образуется въ большомъ количествѣ изъ сахаристыхъ веществъ, путемъ маслянаго броженія.

По способу, описанному г. Беншемъ (Bensch), добываютъ масляную кислоту изъ этихъ веществъ слѣдующимъ образомъ: растворяютъ 15 кил. тростниковаго сахара и 15 граммовъ винной кислоты въ 13 килограммахъ кипящей воды и оставляютъ жидкость на нѣсколько дней въ покоѣ. Потомъ прибавляютъ къ жидкости 120 гр. стараго, гнилаго сыра, распущеннаго предварительно въ 4-хъ килограммахъ кислаго молока, и 1,5 килогр. мѣла, и ставятъ жидкость въ теплое мѣсто (30° — 35°) недѣль на пять или на шесть. Дней черезъ десять въ массѣ образуется молочноизвестковая соль, причемъ она принимаетъ тѣстообразную консистенцію; впослѣдствіи начинаетъ выдѣляться газъ и масса снова дѣлается болѣе жидкою. По прошествіи пяти недѣль (приблизительно) отдѣленіе газовъ пріостанавливается; тогда прибавляютъ къ массѣ равное (по объему) количество воды и обрабатываютъ растворъ 4 килограммами окристаллованной соды. Выдѣляющуюся при этомъ углеизвестковую соль отдѣляютъ процѣживаніемъ, уменьшаютъ количество жидкости, путемъ выпариванія, до 5 килогр. и приливаютъ къ ней 2,75 килограммовъ сѣрной кислоты, предварительно смѣшанной съ водою. Наибольшая часть масляной кислоты выдѣляется на поверхность жидкости, въ видѣ маслянистаго слоя, который снимаютъ и подвергаютъ остальную часть жидкости перегонкѣ. Потомъ обезвоживаютъ жидкость хлористымъ кальціемъ и получаютъ чистую масляную кислоту, кипящую при 160°.

Масляная кислота есть жидкость безцвѣтная, жгучаго кислаго вкуса, съ сильнымъ запахомъ прогорклаго масла. Она легко растворяется въ водѣ, эѳирѣ и спиртѣ, а въ смѣси твердаго угольнаго ангидрита съ эѳиромъ переходитъ въ твердое состояніе. Ее выдѣляютъ изъ воднаго раствора дѣйствіемъ солей.

При продолжительномъ кипяченіи съ азотною кислотою, масляная кислота превращается въ кислоту янтарную.

Валеріановая кислота $C^5H^{10}O^2$ соотвѣтствуетъ амиловому спирту $C^5H^{12}O$. Эта кислота встрѣчается довольно часто въ корняхъ и пло-

дахъ растеній, напр., въ корняхъ валеріяна. Ее обыкновенно добываютъ изъ амиловаго спирта, путемъ окисленія. Осторожно, сперва струею, а потомъ по каплямъ, приливаютъ смѣсь одной части амиловаго спирта съ двумя частями сѣрной кислоты къ крѣпкому раствору двухромистокаліевой соли, содержащей на пять частей соли пять частей воды. Реакцію производятъ въ ретортѣ, въ тубулусъ которой вставлена воронка; горло реторты приводятъ въ сообщеніе съ холодильникомъ Либиха, поставленнымъ такимъ образомъ, чтобы улетучивающіеся во время операціи пары валеріяноваго алдегида послѣ охлажденія снова возвращались въ реторту. Сначала реакція начинается сама собою, потомъ поддерживаютъ ее нагрѣваніемъ и кипятятъ жидкость въ продолженіе нѣкотораго времени. Въ заключеніе подвергаютъ жидкость, измѣнивъ предварительно положеніе холодильника, перегонкѣ, насыщаютъ перегонъ угленатріевою солью, отдѣляютъ валеріяноамиловый эѳиръ перегонкою, выпариваютъ валеріянонатріевую соль до-суха, и, смѣшавъ ее съ сѣрною кислотою ($^{1}/_{5}$ вѣса сухаго остатка), предварительно разведенною водою, подвергаютъ перегонкѣ. Потомъ отдѣляютъ изъ перегона маслянистый слой помощью раздѣлительной воронки и снова его перегоняютъ.

Чистая валеріяновая кислота образуетъ безцвѣтную жидкость съ сильнымъ запахомъ гнилаго сыра; она растворяется въ 30 частяхъ воды, но спиртъ и эѳиръ растворяютъ ее во всѣхъ пропорціяхъ.

Капроновая кислота $C^6H^{12}O^2$ соотвѣтствуетъ гексиловому спирту. Онъ получается изъ коровьяго или кокосоваго масла (Fehling), вмѣстѣ съ кислотами: каприловою ($C^8H^{16}O^2$) и каприновою ($C^{10}H^{20}O^2$). Гг. Франкландъ и Кольбе приготовили капроновую кислоту изъ ціанистаго амила (капроноваго нитрила), кипятя его со спиртнымъ растворомъ ѣдкаго кали.

Капроновая кислота есть маслянистая безцвѣтная жидкость, съ весьма непріятнымъ потнымъ запахомъ. Она кипитъ при 198°. Для растворенія этой кислоты нужно 96 частей воды.

Энантиловая кислота $C^7H^{14}O^2$ соотвѣтствуетъ гептиловому (энантиловому) спирту $C^7H^{16}O$, добытому недавно гг. Bouis и Carlet, при дѣйствіи водорода, in statu nascenti, на энантолъ. Лучшій способъ полученія энантиловой кислоты состоитъ въ окисленіи энантиловаго алдегида (энантола), дѣйствіемъ кислорода воздуха, разведенной азотной кислоты или смѣси двухромистокаліевой соли съ сѣрною кислотою. Энантолъ, необходимый для этой реакціи, получается при сухой перегонкѣ касторовaго масла, смѣшаннаго предварительно съ пескомъ, для образованія густаго тѣста. Останавливаютъ перегонку, когда пріемникъ содержитъ столько жидкости, что объемъ ея равенъ $^{1}/_{6}$ объема

взятаго касторового масла; потомъ взбалтываютъ жидкость съ кислою сѣрнистонатріевою солью, энантолъ соединяется съ этою солью и выдѣляется въ видѣ кристалловъ. Кристаллы перегоняютъ съ ѣдкимъ натромъ и получаютъ ароматическую жидкость, состоящую изъ энантола. Энантиловая кислота имѣетъ слабый, но пріятный запахъ и кипитъ при 218°.

Каприловая кислота $C^8H^{16}O^2$ соотвѣтствуетъ каприловому (октиловому) спирту. Получается изъ коровьяго и кокосоваго масла. Она представляетъ маслянистую жидкость, кристаллизуется при 10° и таетъ при 14°; она кипитъ при 236° — 240° и въ водѣ растворяется весьма мало.

Пеларгоновая кислота $C^9H^{18}O^2$ соотвѣтствуетъ не добытому спирту $C^9H^{20}O^2$. Она заключается въ эѳирномъ маслѣ, получаемомъ при перегонкѣ листьевъ герани Pelargonium roseum. Лучше всего добыть ее при дѣйствіи азотной кислоты на эѳирное масло, извлекаемое изъ руты (Ruta graveolens). Пеларгоновая кислота есть жидкость, кипящая при 260°.

Рутовая, или каприновая кислота $C^{10}H^{20}O^2$ соотвѣтствуетъ неизвѣстному спирту $C^{10}H^{22}O$. Она получается изъ коровьяго масла и при дѣйствіи слабой азотной кислоты на рутовое масло. Начиная съ этой кислоты, всѣ высшія жирныя кислоты суть тѣла твердыя при обыкновенной температурѣ.

Лавровая кислота $C^{12}H^{24}O^2$ соотвѣтствуетъ неизвѣстному спирту $C^{12}H^{26}O$. Она заключается въ жирномъ маслѣ ягодъ лавроваго дерева (Laurus nobilis).

Миристиновая кислота $C^{14}H^{28}O^2$ соотвѣтствуетъ неизвѣстному спирту $C^{14}H^{30}O$. Она извлекается изъ жирнаго масла мускатныхъ орѣховъ, т. е. изъ плодовъ Myristica moschata.

Гомологи этого ряда: $C^{11}H^{22}O^2$ и $C^{16}H^{30}O$ не извѣстны. Г. Гейнцъ, много занимавшійся изслѣдованіемъ жирныхъ кислотъ, полагаетъ, что изъ высшихъ гомологовъ, начиная съ кислоты, содержащей десять атомовъ углерода, существуютъ только тѣ, въ которыхъ *n* есть четное число. По мнѣнію этого же ученаго, кислота маргариновая $C^{17}H^{34}O^2$, отдѣльное существованіе которой допускается многими химиками, есть смѣсь кислоты пальмовой $C^{16}H^{32}O^2$ съ кислотою стеариновою $C^{18}H^{36}O^2$ (?).

Пальмовая или пальмитиновая кислота $C^{16}H^{32}O^2$ соотвѣтствуетъ цетиловому спирту (эталъ) $C^{16}H^{34}O$. Пальмовая кислота принадлежитъ къ числу соединеній, весьма распространенныхъ въ природѣ; она находится, въ значительномъ количествѣ (иногда до $1/3$) въ пальмовомъ маслѣ, привозимомъ въ большомъ количествѣ изъ Африки,

въ пчелиномъ воскѣ, въ спермацетѣ, въ жирѣ человѣка и другихъ животныхъ.

Удобно добыть его изъ спермацета, состоящаго главнымъ образомъ изъ сочетанія пальмовой кислоты съ цетиловымъ спиртомъ. Это соединеніе $C^{16}H^{34}O + C^{16}H^{32}O^2 - H^2O = C^{32}H^{64}O^2$ при перегонкѣ распадается на пальмовую кислоту и цетенъ.

$$\underset{\text{спермацетъ.}}{C^{32}H^{64}O^2} = \underset{\text{пальмовая кислота.}}{C^{16}H^{32}O^2} + \underset{\text{цетенъ.}}{C^{16}H^{32}}$$

Въ Англіи добываютъ пальмовую кислоту въ большихъ размѣрахъ, разлагая пальмовое масло перегрѣтымъ паромъ. Во время этой операціи масло распадается на жирную кислоту и на глицеринъ, которые увлекаются паромъ. Отдѣливъ отъ пальмовой кислоты кислоту олеиновую, путемъ прессовки, употребляютъ ее въ производствѣ свѣчей.

Маргариновая кислота $C^{17}H^{34}O^2$ соотвѣтствуетъ неизвѣстному спирту $C^{17}H^{36}O$. Она получается при обмыливаніи оливковаго масла. Для этого продолжительно варятъ это масло съ ѣдкою щелочью и потомъ прибавляютъ къ жидкости поваренной соли, причемъ на поверхность жидкости выплываетъ мыло, содержащее кислоты маргариновую и олеиновую. Къ раствору этого мыла прибавляютъ уксусносвинцовой соли; тогда получится осадокъ, состоящій изъ смѣси свинцовыхъ солей обѣихъ кислотъ. Осадокъ промываютъ водою, высушиваютъ и обрабатываютъ эѳиромъ, который растворяетъ олеиновый свинецъ, между тѣмъ какъ маргариновый свинецъ остается нерастворенымъ. Остатокъ на фильтрѣ обливаютъ смѣсью кипящаго спирта съ соляною кислотою; тогда соль разложится, хлористый свинецъ останется на фильтрѣ, между тѣмъ какъ горячій спиртной растворъ маргариновой кислоты процѣживается. При выпариваніи раствора получится маргариновая кислота.

Г. Бекеръ получилъ довольно чистую маргариновую кислоту, обрабатывая синеродистый цетилъ или маргариновый нитрилъ ѣдкимъ кали.

$$\underset{\text{маргариновый нитрилъ.}}{C^{17}H^{33}N} + \underset{\text{ѣдкое кали.}}{KHO} + \underset{\text{вода.}}{H^2O} = \underset{\text{маргариновый калій.}}{C^{17}H^{33}KO^2} + \underset{\text{аммоніакъ.}}{NH^3}$$

Расплавленная маргариновая кислота, при застываніи, кристаллизуется иглами. Она плавится при 60°. Сплавляя смѣсь изъ 9 частей пальмовой кислоты и 1 части кислоты стеариновой, г. Гейнцу удалось получить тѣло, которое плавилось также при 60° и показывало игольчатое, кристаллическое сложеніе маргариновой кислоты. Это обстоятельство заставило г. Гейнцаза подозрить отдѣльное существованіе маргариновой кислоты. Но, съ другой стороны, съ тѣхъ поръ, какъ

извѣстенъ способъ приготовленія этой кислоты изъ соотвѣтствующаго нитрила, едвали возможно сомнѣваться въ самостоятельномъ существованіи ея. Если кислота, добытая г. Бекеромъ, показывала точку плавленія въ 53° (вмѣсто 60°), но это, по всей вѣроятности, должно объяснить недостаточною чистотою ея.

Стеариновая кислота $C^{18}H^{36}O^{2}$ соотвѣтствуетъ неизвѣстному спирту $C^{18}H^{38}O$. Она встрѣчается, вмѣстѣ съ пальмовою кислотою, почти во всѣхъ жирахъ. Чтобы получить чистую стеариновую кислоту поступаютъ обыкновенно такъ: растворяютъ обыкновенное мыло въ 6 частяхъ горячей воды и вливаютъ этотъ растворъ въ сосудъ, содержащій до 50 частей чистой холодной воды. Тогда выдѣлятся чешуйки, съ перламутровымъ блескомъ, состоящія изъ смѣси кислыхъ солей стеариноваго и пальмоваго натрія. Чешуйки растворяютъ въ горячемъ спиртѣ; тогда, при остываніи жидкости, сначала выдѣлится стеариновая соль, изъ которой извлекаютъ кислоту, разлагая ее соляною кислотою, при нагрѣваніи. Повторенною кристаллизаціею можно совершенно очистить стеариновую кислоту отъ примѣси пальмовой.

Стеариновая кислота бѣлаго цвѣта, она кристаллизуется въ чешуйкахъ и плавится при 69°,2.

Изъ высшихъ членовъ ряда жирныхъ кислотъ извѣстны: кислота *арахиновая* $C^{20}H^{40}O^{2}$, изъ масла сѣмянъ Arachis hypogaea, кислота *бегеновая* $C^{22}H^{44}O^{2}$ изъ орѣховъ Moringa nux Bohen, кислота восковая $C^{27}H^{54}O^{2}$ изъ пчелинаго воска, и кислота мелиссиновая $C^{30}H^{60}O^{2}$, добываемая изъ соотвѣтствующаго мелиссиноваго спирта $C^{30}H^{62}O$, посредствомъ сплавленія его съ натристою известью.

2) Рядъ $C^{n}H^{2n-2}O^{2}$.

Сюда относятся кислоты: акрилевая, кротоновая, ангеликовая, камфолевая и олеиновая.

Акрилевая кислота $C^{3}H^{4}O^{2}$, соотвѣтствуетъ аллиловому спирту $C^{3}H^{6}O$. Она получается при дѣйствіи окиси серебра на акролеинъ (акрилевый алдегидъ) $C^{3}H^{4}O$. Для этого вливаютъ въ тубулатную реторту, въ которой находится окись серебра, неочищенный акролеинъ, небольшими порціями. Реакція происходитъ весьма сильно, и акролеинъ превращается, путемъ окисленія, въ акрилевую кислоту; при этомъ замѣчаютъ исчезновеніе того непріятнаго запаха, которымъ отличается акролеинъ. Потомъ обливаютъ смѣсь водою и нагрѣваютъ жидкость, чтобы вполнѣ удалить всѣ летучіе продукты; послѣ этого жидкость фильтруютъ. При охлажденіи изъ нея выдѣляются кристаллы акрилевосеребряной соли. Соль всыпаютъ въ стеклянную трубку съ шаровидными надутіями, окружаютъ приборъ снѣгомъ, и

пропускаютъ струю сухаго сѣрнистаго водорода. Потомъ нагрѣваютъ приборъ, при чемъ акрилевая кислота улетучивается.

Акрилевая кислота есть жидкость безцвѣтная, съ пріятнымъ, слегка уксуснымъ запахомъ. Она кипитъ при 100° и смѣшивается съ водою во всѣхъ пропорціяхъ.

Водородный газъ, in statu nascenti, превращаетъ ее, по наблюденіямъ Линнеманна, въ кислоту пропіоновую.

$$\underset{\text{акрилевая кислота.}}{C^3H^4O^2} + \underset{\text{водородъ.}}{H^2} = \underset{\text{пропіоновая кислота.}}{C^3H^6O^2}$$

Необходимый для добыванія акрилевой кислоты, акролеинъ (алдегидъ аркилевый) добывается изъ глицерина чрезъ отнятіе двухъ частицъ воды.

$$\underset{\text{глицеринъ.}}{C^3H^8O^3} - \underset{\text{вода.}}{2(H^2O)} = \underset{\text{акролеинъ.}}{C^3H^4O}$$

Для этого вливаютъ въ реторту, соединенную съ холодильникомъ Либиха, 50 граммовъ глицерина, смѣшаннаго со 100 гр. кислой сѣрнокаліевой соли и 150 гр. песку. Песокъ препятствуетъ образованію пѣны. Перегоняютъ на открытомъ огнѣ и собираютъ дестиллатъ въ охлажденномъ пріемникѣ, содержащемъ хлористый кальцій и небольшое количество окиси свинца. Эти вещества служатъ для очищенія акролеина. Такъ какъ пары акролеина сильно разъѣдаютъ глаза, то операція добыванія его должна быть произведена на открытомъ воздухѣ или подъ хорошей тягой.

Акролеинъ есть жидкость безцвѣтная, съ жгучимъ вкусомъ; онъ кипитъ при 52°, легче воды, и въ этой жидкости мало растворяется. Онъ трудно сохраняется даже въ запаянныхъ сосудахъ и современемъ превращается въ камедистую массу дизакрила, полимерную акролеину. Отъ соприкосновенія съ воздухомъ онъ окисляется, превращаясь частью въ акрилевую кислоту.

Кротоновая кислота. $C^4H^6O^2$ получается изъ масла, извлекаемаго изъ плодовъ Croton Tiglium. По наблюденіямъ гг. Виль и Кернеръ и г. Клауса она получается при дѣйствіи ѣдкаго кали на синеродистый аллилъ (кротоновый нитрилъ).

$$\underset{\text{кротоновый нитрилъ.}}{C^4H^5N} + \underset{\text{ѣдкое кали.}}{KHO} + \underset{\text{вода.}}{H^2O} = \underset{\text{кротоновый калій.}}{C^4H^5KO^2} + \underset{\text{амміакъ.}}{NH^3}$$

Этой кислотѣ приписываютъ воспаляющія, сильно-слабительныя свойства кротоноваго масла.

Ангеликовая кислота $C^5H^8O^2$ соотвѣтствуетъ неизвѣстному спирту $C^5H^{10}O^2$. Она встрѣчается въ корняхъ зонтичнаго растенія Angelica Archangelica. Герарь добылъ ее изъ эѳирнаго масла римской

ромашки (Anthemis nobilis), слабо нагрѣвая его съ ѣдкимъ кали. Эѳирное масло римской ромашки есть алдегидъ ангеликовой кислоты. Послѣ реакціи смѣшиваютъ соль ангеликовой кислоты съ сѣрною кислотою и получаютъ плавающій слой кислоты, которая при охлажденіи легко выдѣляется крупными безцвѣтными, игольчатыми кристаллами.

Она при 45° легче воды и кипитъ при 190°. Запахъ ея пріятный вкусъ кислый.

Расплавленное ѣдкое кали разлагаетъ ангеликовую кислоту на кислоты: уксусную и проніоновую.

Олеиновая кислота $C^{18}H^{34}O^2$ соотвѣтствуетъ неизвѣстному спирту $C^{18}H^{36}O$. Она можетъ быть добыта изъ маслъ миндальнаго или оливковаго, изъ гусинаго жира, свинаго сала или изъ нечистой олеиновой кислоты, получаемой на стеариновыхъ заводахъ, какъ побочный продуктъ. Добывая маргариновую кислоту изъ оливковаго масла, мы получили олеиновый свинецъ какъ побочной продуктъ, растворенный въ эѳирѣ. Этотъ продуктъ смѣшиваютъ съ соляною кислотою, тогда олеиновая кислота становится свободною и растворяется въ эѳирѣ. Потомъ изъ раствора удаляютъ эѳиръ, путемъ нагрѣванія, въ водяной банѣ, и полученную кислоту охлаждаютъ до — 7°; олеиновая кислота выдѣлится въ видѣ бѣлыхъ иголъ, а примѣси, происходящія отъ дѣйствія кислорода воздуха на олеиновую кислоту, остаются въ растворѣ. Потомъ отжимаютъ, на томъ же холоду, кристаллы между пропускною бумагою, обмываютъ ихъ спиртомъ, слабо подогрѣваютъ и снова подвергаютъ дѣйствію мороза. Эту операцію повторяютъ до тѣхъ поръ, пока удастся получить совершенно бѣлые, хорошо образованные, игольчатые кристаллы. Ихъ сушатъ въ струѣ углекислаго газа и сохраняютъ въ сосудѣ съ этимъ газомъ.

Чистая, твердая олеиновая кислота плавится при + 14° превращаясь въ маслянистую, безцвѣтную жидкость, безъ запаха и вкуса, и безъ кислой реакціи, которую показываетъ даже сплавленная стеариновая кислота. При + 4° эта жидкость превращается въ кристаллическую массу. Въ водѣ она нерастворима, но хорошо растворяется въ спиртѣ и эѳирѣ.

Жидкая олеиновая кислота быстро измѣняется на воздухѣ, поглощая изъ него кислородъ; при этомъ она темнѣетъ и пріобрѣтаетъ непріятный запахъ и острый вкусъ. Ѣдкое кали, сплавленное съ олеиновою кислотою, превращаетъ ее въ кислоты: пальмовую и уксусную:

$$C^{18}H^{34}O^2 + 2(KHO) = C^{16}H^{31}KO^2 + C^2H^3KO^2 + H^2$$

олеиновая кислота.	ѣдкое кали,	пальмовый калій.	уксусный калій,	водородъ.

Она не можетъ перегоняться безъ измѣненія.

При дѣйствіи азотистой кислоты олеиновая кислота превращается въ безцвѣтное, твердое тѣло, растворимое въ спиртѣ и плавящееся при 45°. Это тѣло называютъ элайдиновою кислотою; она по составу ничѣмъ не отличается отъ кислоты олеиновой.

Чтобы добыть элайдиновую кислоту пропускаютъ чрезъ охлажденную олеиновую кислоту струю азотистой кислоты, въ продолженіе нѣсколькихъ минутъ. Потомъ обмываютъ отвердѣвшій продуктъ водою и кристаллизуютъ изъ спиртнаго раствора.

Къ ряду $C^nH^{2n-2}O^2$, кромѣ вышеописанныхъ кислотъ, относятъ еще слѣдующія: пригорѣлотеребиновая $C^6H^{10}O^2$, кислота дамалуровая $C^7H^{12}O^2$, кислота морингова $C^{15}H^{28}O^2$, кислота гипогейновая $C^{16}H^{30}O^2$, кислота донглиновая $C^{19}H^{36}O^2$ и кислота эруковая $C^{22}H^{42}O^2$.

3) *Кислоты ряда* $C^nH^{2n-4}O^2$.

Сюда относятся кислоты: сорбиновая $C^6H^8O^2$, камфиновая $C^{10}H^{16}O^2$ и льняная $C^{16}H^{28}O^2$.

Важнѣйшая изъ нихъ есть кислота льняная.

Эта кислота заключается въ высыхающихъ маслахъ: льняномъ, орѣховомъ, маковомъ, конопляномъ, мадіа и т. д. Она получается изъ льнянаго масла, подобно тому, какъ получаютъ олеиновую кислоту изъ оливковаго масла, и представляетъ жидкость желтоватаго цвѣта, сильно притягивающую кислородъ изъ воздуха и превращающуюся при этомъ въ густую, смолистую массу.

4) *Кислоты ряда* $C^nH^{2n-6}O^2$ весьма мало изслѣдованы. Важнѣйшая изъ нихъ есть кислота гидробензойная $C^7H^8O^2$, соотвѣтствующая неизвѣстному спирту $C^7H^{10}O$.

5) *Кислоты ряда* $C^nH^{2n-8}O^2$.

Сюда относятся кислоты: бензойная $C^7H^6O^2$, толуиновая $C^8H^8O^2$ ксиленовая $C^9H^{10}O^2$, куминовая $C^{10}H^{12}O^2$ и альфацименовая $C^{11}H^{14}O^2$. Эти кислоты также извѣстны подъ названіемъ ароматическихъ. Важнѣйшая изъ нихъ есть кислота бензойная, потому что она отлично изслѣдована.

Кислота бензойная или росноладанная ($C^7H^6O^2$) открыта была въ началѣ XVII столѣтія въ росномъ ладанѣ г. Blaise de Vigenére. Она находится готовою въ толуанскомъ бальзамѣ, въ касторeумѣ, въ испорченной мочѣ человѣка и другихъ животныхъ и въ свѣжей мочѣ жвачныхъ. Она легко извлекается изъ роснаго ладана, по способу, описанному г. Моромъ. Кладутъ въ плоскую чашку или тарелку смолу, смѣшанную съ пескомъ; потомъ заклеиваютъ отверстіе тарелки пропускною бумагою и наклеиваютъ на эту подставку высокій конусъ изъ сахарной бумаги.

Если тарелку слабо нагрѣвать, то выдѣляются пары бензойной

кислоты, которые процѣживаются чрезъ пропускную бумагу и охлаждаются въ конусѣ, образуя пластинчатые кристаллы, осаждающіеся на внутреннихъ стѣнкахъ конуса.

Пріятный запахъ бензойной кислоты, добытой этимъ путемъ, происходитъ отъ примѣси летучаго масла.

Очищенная бензойная кислота представляетъ кристаллы пластинчатые или игольчатые, бѣлаго цвѣта, непахучіе, превращающіеся при 121° въ жидкость, которая начинаетъ кипѣть при 250°. Бензойная кислота въ водѣ мало растворяется, но легко растворяется въ спиртѣ и эѳирѣ.

Съ сѣрнымъ ангидритомъ бензойная кислота соединяется, образуя кислоту сульфобензойную $C^7H^6SO^5$; отъ дѣйствія крѣпкой азотной кислоты получается кислота нитробензойная $C^7H^5(NO^2)O^2$.

Отъ дѣйствія хлора или брома, при солнечномъ свѣтѣ, изъ бензойной кислоты образуются продукты металептическаго замѣщенія, напр., кислота хлоробензойная $C^7H^5ClO^2$.

При перегонкѣ бензойной кислоты съ избыткомъ щелочей или извести, образуется углекислый газъ, и выдѣляется бензинъ:

$$C^7H^6O^2 + Ca''O = CCa''O^3 + C^6H^6.$$

Она образуетъ соли по типу $C^7H^5MO^2$.

Толуиновая кислота $C^8H^8O^2$ и куминовая кислота $C^{10}H^{12}O^2$ (см. Органическая Химія Д. Менделѣева, изданіе второе, стр. 172, 173).

6) *Кислоты ряда* $C^nH^{2n-10}O^2$.

Представителемъ этого ряда служитъ кислота коричная или перуанская $C^9H^8O^2$ (см. Органическая Химія Д. Менделѣева, стр. 189—190).

Дополненіе къ статьѣ объ одноатомныхъ кислотахъ.

Муравьиная кислота (CH^2O^2).

Добываніе ея. — Предложено было много различныхъ способовъ добыванія этой кислоты, но простѣйшій изъ нихъ есть способъ г. Бертело, заключающійся въ разложеніи щавелевой кислоты чрезъ посредство глицерина. Глицеринъ, во время реакціи, впрочемъ, нисколько не измѣняется, между тѣмъ какъ щавелевая кислота разлагается на муравьиную кислоту и угольный ангидритъ:

$$\underset{\text{щавелевая кислота.}}{C^2H^2O^4} = \underset{\text{угольный ангидритъ.}}{CO^2} + \underset{\text{муравьиная кислота.}}{CH^2O^2}$$

Нагрѣваютъ равныя количества окристаллованной щавелевой кислоты и глицерина въ ретортѣ до 110°, пока отдѣляется углекислота. Когда отдѣленіе прекратилось, то разбавляютъ смѣсь водою и отгоняютъ муравьиную кислоту. Такъ какъ глицеринъ при этой операціи не измѣ-

няется, то можно, послѣ отгонки муравьиной кислоты, снова прибавить къ нему щавелевой кислоты и начать операцію снова.

Нужно полагать, что въ началѣ опыта происходитъ образованіе глицерида муравьиной кислоты, сопровождающееся отдѣленіемъ углекислаго газа, и что, во время кипяченія съ водою, этотъ глицеридъ снова разлагается на глицеринъ и муравьиную кислоту.

Чтобы получить нормальную муравьиную кислоту CH^2O^2, совершенно безводную, насыщаютъ продуктъ перегонки окисью свинца; выпариваютъ растворъ до-суха и просушиваютъ выдѣлившуюся соль.

Муравьиносвинцовую соль всыпаютъ въ стеклянную трубку, нагрѣваемую въ песчаной банѣ, и пропускаютъ чрезъ нее струю сухаго сѣрнистоводороднаго газа. Тогда получится сѣрнистый свинецъ и свободная муравьиная кислота, которая по мѣрѣ выдѣленія отгоняется и собирается въ охлажденномъ пріемникѣ:

$$\left.\begin{matrix}(CHO)^2\\Pb''\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S = \left.\begin{matrix}Pb''\\S\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}CHO\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

муравьиный свинецъ. — сѣрнистый водородъ. — сѣрнистый свинецъ. — муравьиная кислота.

Съ точки зрѣнія химическаго синтеза, весьма интересенъ другой способъ образованія муравьиной кислоты, также предложенный г. Бертело. Онъ заключается въ нагрѣваніи окиси углерода съ ѣдкимъ кали до 100^0 въ запаянномъ сосудѣ. Въ концѣ операціи получимъ муравьиный калій, изъ котораго, при перегонкѣ съ слабою сѣрною кислотою, выдѣляется слабая муравьиная кислота, которую очищаютъ вышеописаннымъ образомъ.

$$CO + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}CHO\\K\end{matrix}\right\}O$$

окись углерода. — ѣдкое кали. — муравьиный калій.

Муравьиный калій, изъ котораго легко извлечь муравьиную кислоту, былъ добытъ, сверхъ того, при непосредственномъ дѣйствіи угольнаго ангидрита и водянаго пара на металлъ калій.

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\} + CO,C = \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}CHO\\K\end{matrix}\right\}O$$

вода. — калій. — угольный ангидритъ. — ѣдкое кали. — муравьиный калій.

Возможно, наконецъ, получить муравьиный калій при дѣйствіи синильной кислоты (муравьинаго нитрила) на спиртный растворъ ѣдкаго кали:

$$\left.\begin{matrix}C\ddot{N}\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}CHO\\K\end{matrix}\right\}O + NH^3$$

синильная кислота. — ѣдкое кали. — вода. — муравьиный калій. — аммоніакъ.

Послѣдняя реакція вполнѣ аналогична извѣстной реакціи образованія жирныхъ кислотъ изъ соотвѣтствующихъ нитрилей (синеродистыхъ соединеній спиртныхъ радикаловъ). Дѣйствительно, вода можетъ быть принята за первый членъ ряда спиртовъ $C^nH^{2n+2}O$, соотвѣтствующихъ жирнымъ кислотамъ, потому что, отнявъ отъ метиловаго спирта CH^4O группу атомовъ CH^2, мы получимъ H^2O, составъ которой вполнѣ подчиняется общей формулѣ, если допустимъ, что въ этомъ случаѣ $n=0$. Изъ этого слѣдуетъ, что должно смотрѣть на синильную кислоту какъ на синеродистое соединеніе спиртнаго радикала (нитрилъ), и что синильная кислота, какъ и всѣ тѣла, подобныя ей, должна, подъ вліяніемъ ѣдкаго кали, образовать кислоту, соотвѣтствующую первому гомологу воды, т. е. метиловому спирту.

Свойства. — Безводная муравьиная кислота есть водянистая жидкость съ сильнымъ запахомъ, образующая пузыри на кожицѣ.

1) Тѣла, имѣющія сильное сродство къ водѣ, напр., сѣрная кислота, разлагаютъ муравьиную кислоту, съ отдѣленіемъ окиси углерода:

$$\underset{\text{муравьиная кислота.}}{CH^2O^2} = \underset{\text{вода.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{окись углерода.}}{CO}$$

2) Хлоръ и бромъ соединяются съ водородомъ муравьиной кислоты, но они не вступаютъ въ реакціи металептическаго замѣщенія. При дѣйствіи этихъ металлоидовъ, частица муравьиной кислоты совершенно разрушается, и выдѣляется газообразная смѣсь хлористаго или бромистаго водорода съ угольнымъ ангидритомъ:

$$\underset{\text{муравьиная кислота.}}{CH^2O^2} + \underset{\text{хлоръ.}}{\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{хлористый водородъ.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{угольный ангидритъ.}}{CO^2}$$

3) Подобная же реакція происходитъ при дѣйствіи веществъ окисляющихъ. Они соединяются съ водородомъ муравьиной кислоты для образованія воды, между тѣмъ какъ угольный ангидритъ выдѣляется. Муравьиная кислота, въ этомъ случаѣ, разлагается такъ легко, что она можетъ, въ случаѣ надобности, служить сильнымъ раскисляющимъ средствомъ. При нагрѣваніи ея съ азотными солями серебра или ртути, изъ этихъ солей возстановляется металлъ.

4) Подъ вліяніемъ сильныхъ основаній, муравьиная кислота превращается въ кислоту щавелевую, причемъ выдѣляется водородный газъ:

$$\underset{\text{муравьиная кислота.}}{2(CH^2O^2)} + \underset{\text{баритъ.}}{Ba''O} = \underset{\text{щавелевобаріевая соль.}}{C^2Ba''O^4} + \underset{\text{водородъ.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{вода.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Если накаливать сильно, то щавелевая соль разлагается въ свою очередь, превращаясь въ соль угольной кислоты и въ окись углерода.

Подобно тому, какъ щавелевая кислота можетъ быть легко превращена, дѣйствіемъ водорода in statu nascenti, въ кислоту гликолевую, а кислота гликолевая въ уксусную, реакція сильныхъ основаній позволяетъ переходить изъ ряда муравьиной кислоты въ рядъ кислоты уксусной.

Двухатомныя кислоты.

Эти кислоты происходятъ отъ двухатомныхъ спиртовъ чрезъ замѣщенія H^2 одним атомомъ O; онѣ поэтому содержатъ въ себѣ три атома кислорода и показываютъ характеръ тѣлъ одноосновныхъ; если же онѣ образовались чрезъ замѣщеніе H^4 двумя атомами кислорода O^2, въ такомъ случаѣ кислоты эти двухосновны и содержатъ четыре атома кислорода.

Равно какъ каждому ряду углеродистыхъ водородовъ, насыщенному или ненасыщенному, соотвѣтствуетъ свой рядъ одноатомныхъ кислотъ, точно также соотвѣтствуютъ каждому изъ этихъ углеродистыхъ водородовъ одинъ рядъ гликолей, одинъ рядъ кислотъ двухатомныхъ и одноосновныхъ и одинъ рядъ кислотъ двухатомныхъ и двухосновныхъ.

Углеродистые водороды:

C^nH^{2n+2}, C^nH^{2n}, C^nH^{2n-2}, C^nH^{2n-4}, C^nH^{2n-6}, C^nH^{2n-8}.

Гликоли:

$C^nH^{2n+2}O^2$, $C^nH^{2n}O^2$, $C^nH^{2n-2}O^2$, $C^nH^{2n-4}O^2$, $C^nH^{2n-6}O^2$, $C^nH^{2n-8}O^2$.

Кислоты одноосновныя:

$C^nH^{2n}O^3$, $C^nH^{2n-2}O^3$, $C^nH^{2n-4}O^3$, $C^nH^{2n-6}O^3$, $C^nH^{2n-8}O^3$, $C^nH^{2n-10}O^3$.

Кислоты двухосновныя:

$C^nH^{2n-2}O^4$, $C^nH^{2n-4}O^4$, $C^nH^{2n-6}O^4$, $C^nH^{2n-8}O^4$, $C^nH^{2n-10}O^4$, $C^nH^{2n-12}O^4$.

Кислоты двухатомныя и одноосновныя. — Единственныя хорошо изслѣдованныя кислоты этого класса суть тѣ, составъ которыхъ соотвѣтствуетъ общимъ формуламъ: $C^nH^{2n}O^3$ и $C^nH^{2n-8}O^3$, т. е. кислоты, которыя принадлежатъ къ ряду кислотъ жирныхъ и ароматическихъ. Остальныя кислоты этого класса весьма мало изучены.

Добываніе. — *Первый способъ.* — Кислоты этого класса получаются при дѣйствіи азотистой кислоты на нѣкоторые амиды, какъ-то: гликоколь и тѣла ему аналогичныя, добываемыя при дѣйствіи аммоніака на однобромистыя производныя одноатомныхъ кислотъ. Образованіе кислоты сопровождается отдѣленіемъ воды и азота:

$$\left.\begin{matrix}\left[\left.\begin{matrix}C^2H^2O\\H\end{matrix}\right\}O\right]'\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}NO\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^2O\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

ГЛИКОКОЛЬ. АЗОТИСТАЯ КИСЛОТА. ГЛИКОЛЕВАЯ КИСЛОТА. АЗОТЪ. ВОДА.

Второй способъ. — Эти кислоты могутъ быть также добыты при дѣйствіи влажной окиси серебра на однохлористое или однобромистое производное одноатомныхъ кислотъ того же ряда:

$$2C^4H^7BrO^2 + Ag^2O + H^2O = 2AgBr + 2C^4H^8O^3$$

БРОМОМАСЛЯНАЯ КИСЛОТА. ОКИСЬ СЕРЕБРА. ВОДА. БРОМИСТОЕ СЕРЕБРО. ОКСИМАСЛЯНАЯ КИСЛОТА.

Въ этой реакціи можно замѣнить окись серебра ѣдкимъ кали.

Третій способъ. — Окисляютъ соотвѣтствующій гликоль помощію платиновой черни; заботясь вести процессъ окисленія весьма медленно:

$$\left.\begin{matrix}C^3H^6{}''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^3H^4O''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$$

ПРОПИЛОВЫЙ ГЛИКОЛЬ. КИСЛОРОДЪ. ВОДА. МОЛОЧНАЯ КИСЛОТА.

Но если частица гликоля нѣсколько сложна, то она не въ состояніи выдержать дѣйствіе кислорода; тогда одинъ атомъ углерода и два атома водорода отдѣляются въ видѣ воды и угольнаго ангидрита, и мы получимъ кислоту, соотвѣтствующую не гликолю, введенному въ реакцію, но гликолю, стоящему въ ряду одною степенью ниже.

Такъ при окисленіи амиловаго гликоля образуется кислота не оксивалеріяновая, но оксимасляная.

Четвертый способъ. — Монохлоргидринъ (первый хлорангидритъ) гликоля даетъ, при нагрѣваніи съ спиртнымъ растворомъ синеродистаго калія, хлористый калій и ціангидринъ. Кипятя добытый этимъ путемъ ціангидринъ съ спиртнымъ растворомъ ѣдкаго кали, мы замѣтимъ отдѣленіе аммоніакальнаго газа и получимъ каліевую соль кислоты, которая соотвѣтствуетъ гликолю, стоящему въ гомологическомъ ряду одною ступенью выше, чѣмъ тотъ гликоль, производное котораго введено въ реакцію. Исходя отъ хлоргидрина этиленоваго гликоля $C^2H^6O^2$, мы получимъ молочную кислоту $C^3H^6O^3$, соотвѣтствующую пропиленовому гликолю $C^3H^8O^2$.

$$1)\quad \left.\begin{matrix} C^2H^{4''} \\ H \end{matrix}\right\} O \atop Cl \quad + \quad \left.\begin{matrix} K \\ CN \end{matrix}\right\} \quad = \quad \left.\begin{matrix} C^2H^{4''} \\ H \end{matrix}\right\} O \atop CN \quad + \quad \left.\begin{matrix} K \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

хлоргидринъ гликоля. — синеродистый калій. — циангидринъ гликоля. — хлористый калій.

$$2)\quad \left.\begin{matrix} C^2H^{4''} \\ H \end{matrix}\right\} O \atop CN \quad + \quad \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O \quad + \quad \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O \quad = \quad \left.\begin{matrix} C^3H^4O'' \\ H \\ K \end{matrix}\right\} O^2 \quad + \quad \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$$

циангидринъ гликоля. — ѣдкое кали. — вода. — молочный калій. — аммоніакъ.

Пятый способъ. — Двухлористыя соединенія радикаловъ этихъ кислотъ (вторые хлорангидриты ихъ) превращаются, отъ дѣйствія воды, въ однохлористыя производныя соотвѣтствующихъ одноатомныхъ кислотъ, съ выдѣленіемъ хлористаго водорода. Такъ какъ эти производныя могутъ служить матеріаломъ для добыванія кислотъ этого класса, то, производя синтезъ хлористыхъ соединеній ихъ радикаловъ, мы вмѣстѣ съ тѣмъ производимъ синтезъ этихъ кислотъ. Г. Линнеманну удалось произвести этотъ синтезъ путемъ прямаго соединенія хлорокиси углерода съ нѣкоторыми ненасыщенными углеродистыми водородами:

$$C^5H^{10} \quad + \quad CO''Cl^2 \quad = \quad \left.\begin{matrix} C^6H^{10}O'' \\ Cl^2 \end{matrix}\right\}$$

амиленъ. — хлорокись углерода. — хлористый лейцилъ.

Эта реакція совершенно различна отъ реакціи хлорокиси углерода на кислоты одноатомныя. Въ послѣднемъ случаѣ происходитъ двойное разложеніе, между тѣмъ какъ случай, нами здѣсь описываемый, есть явленіе прямаго присоединенія.

Шестой способъ. — Если оставить смѣсь алдегида съ водою и синильною кислотою нѣкоторое время въ покоѣ, то образуется аммоніакальная соль кислоты двухатомной и одноосновной, которая по составу стоитъ одною ступенью выше той кислоты, отъ которой происходитъ алдегидъ, введенный въ реакцію. Струя хлористаго водорода значительно поддерживаетъ эту реакцію, и, въ нѣкоторыхъ случаяхъ, оказывается даже необходимою.

При реакціяхъ этого рода можно замѣнять алдегиды ацетонами:

$$C^7H^6O \quad + \quad \left.\begin{matrix} CN \\ H \end{matrix}\right\} \quad + \quad 2\left(\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O\right) \quad = \quad \left.\begin{matrix} C^8H^6O'' \\ NH^4 \\ H \end{matrix}\right\} O^2$$

бензойный алдегидъ. — синеродистый водородъ. — вода. — окситолуиновый аммоній.

$$C^2H^4O + \left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}C^3H^4O''\\NH^4\\H\end{matrix}\right\}O^2$$

обыкновенный алдегидъ. синеродистый водородъ. вода. молочный амоній.

На вопросъ: представляютъ ли кислоты, добытыя этими различными способами, тѣла тожественныя или только изомерныя между собою, въ настоящее время невозможно дать рѣшительнаго отвѣта. Подъ названіемъ молочной кислоты извѣстны въ настоящее время два соединенія, которыя оба соотвѣтствуютъ формулѣ $C^3H^6O^3$. Одна изъ кислотъ этого состава получается при особенномъ броженіи сахаристыхъ веществъ, другая же встрѣчается готовою въ мясѣ животныхъ; поэтому послѣднюю называютъ кислотою мясомолочною. Въ послѣднее время г. Вислиценусъ нашелъ, что кислота, добытая при дѣйствіи ѣдкаго кали на ціангидринъ гликоля, тожественна кислотѣ мясомолочной. Изъ этого наблюденія можно заключить, что здѣсь, какъ и въ случаяхъ, изслѣдованныхъ г. Канницаро, оказывается, что кислоты, добытыя изъ синеродистыхъ соединеній радикаловъ, въ свойствахъ своихъ различны отъ кислотъ, добытыхъ другими способами. Что относится до тожественности или изомерности кислотъ, добытыхъ другими способами, то можно только сказать, что въ настоящее время вопросъ этотъ еще недостаточно разъясненъ; есть, однако, поводъ полагать, что всѣ они производятъ одну и ту же кислоту. Г. Вислиценусъ уже доказалъ, что молочная кислота, добытая изъ алдегида, при посредствѣ синильной кислоты и воды, тожественна съ молочною кислотою, получаемою путемъ броженія.

Свойства. — 1) Кислоты этой группы двухатомны, и въ то же время одноосновны, т. е. только одинъ изъ двухъ атомовъ типическаго водорода, въ нихъ заключающихся, имѣетъ явственныя основныя свойства, между тѣмъ какъ другой атомъ можетъ быть замѣщенъ только кислотными радикалами.

Кислоты эти имѣютъ, слѣдовательно, въ половину отправленія спирта, въ половину отправленія кислотъ. Но если одинъ изъ атомовъ типическаго водорода и не замѣщается электроположительными металлами, то кажется возможно замѣнить его нѣкоторыми элементами электроотрицательными, къ которымъ относятся олово и мѣдь.

2) При дѣйствіи пятихлористаго фосфора, кислоты этой группы и соли ихъ превращаются въ двухлористыя соединенія радикала (вторые хлорангидриты).

$$\left.\begin{matrix}(C^3H^4O'')^2 \\ Ca'' \\ H^2\end{matrix}\right\} O^4 + 4PCl^5 = 4PCl^3O$$

молочная известь. пятихлористый фосфоръ. хлорокись фосфора.

$$+ 2\left(\left.\begin{matrix}H \\ Cl\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}Ca'' \\ Cl^2\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}C^3H^4O'' \\ Cl^2\end{matrix}\right\}\right)$$

хлористый водородъ. хлористый кальцій. хлористый лактилъ.

3) Вторые хлорангидриты, при дѣйствіи на нихъ воды, превращаются въ хлористый водородъ и хлористое, металептическое производное одноатомной кислоты того же ряда:

$$\left.\begin{matrix}C^3H^4O'' \\ Cl^2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix}H \\ Cl\end{matrix}\right\} + C^3H^5ClO^2$$

хлористый лактилъ. вода. хлористый водородъ. хлоропропіоновая кислота.

Однохлористая кислота, добытая этимъ путемъ, можетъ подвергнуться замѣщенію въ обратномъ смыслѣ, если подвергнуть ее дѣйствію водороднаго газа in statu nascenti. Этимъ путемъ можно превращать кислоту, содержащую три атома кислорода, въ другую кислоту, которая содержитъ не болѣе двухъ атомовъ этого металлоида.

Теорія дастъ намъ возможность предвидѣть ту реакцію, описаніемъ которой мы только-что занялись. Извѣстно, что хлорангидриты спиртовъ не измѣняются отъ дѣйствія воды, между тѣмъ какъ хлорангидриты одноатомныхъ кислотъ легко разлагаются дѣйствіемъ этого реактива. Такъ какъ кислоты двухатомныя и одноосновныя соединяютъ въ себѣ свойства кислотъ и свойства спиртовъ, развитыя до нѣкоторой степени, то должно заключить, что хлорангидриты ихъ отчасти разлагаются дѣйствіемъ воды.

4) При дѣйствіи спирта на вторые хлорангидриты образуется хлористый водородъ, и остатокъ спирта C^2H^5O, эквивалентный HO и, слѣдовательно, одному атому хлора, вступаетъ на мѣсто одного атома хлора. Тѣлу, образующемуся при этомъ, можно дать различныя названія изобразить его въ различныхъ раціональныхъ формулахъ, смотря потому, разсматривать ли его по отношенію къ кислотѣ, отъ которой оно происходитъ, или по отношенію къ одноатомной кислотѣ того же ряда.

Примѣръ:

$$\left.\begin{matrix}C^3H^4O'' \\ Cl^2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^2H^5 \\ H\end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix}C^3H^4O'' \\ C^2H^5 \\ Cl\end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix}H \\ Cl\end{matrix}\right\}$$

хлористый лактилъ. спиртъ. хлористый эфиръ молочной кислоты. хлористый водородъ.

Хлоромолочный эѳиръ можетъ быть также названъ хлоропропіоновымъ этиломъ, и изображенъ раціональною формулою $\left.\begin{array}{r}C^3H^4(ClO)'\\C^2H^5\end{array}\right\}O$.

5) Подъ вліяніемъ ѣдкаго кали хлористые эѳиры этихъ кислотъ превращаются въ каліевую соль первоначальной кислоты; при этомъ образуется хлористый калій и возстановляется спиртъ:

$$\left.\begin{array}{r}C^3H^4O''\\C^2H^5\\Cl\end{array}\right\} + 2\left(\left.\begin{array}{c}K\\H\end{array}\right\}O\right) = \left.\begin{array}{r}C^3H^4O''\\K\\H\end{array}\right\}O^2 + \left.\begin{array}{c}K\\Cl\end{array}\right\} + \left.\begin{array}{r}C^2H^5\\H\end{array}\right\}O$$

хлористый эѳиръ молочной кислоты.	ѣдкое кали.	молочный калій.	хлористый калій.	спиртъ.

6) При дѣйствіи этиловаго натрія на хлороэтиловые эѳиры этихъ кислотъ, остатокъ C^2H^5O вступаетъ въ реакцію вмѣсто хлора, и получается двухэтиловый эѳиръ первоначальной кислоты:

$$\left.\begin{array}{r}C^3H^4O''\\C^2H^5\\Cl\end{array}\right\}O + \left.\begin{array}{r}C^2H^5\\Na\end{array}\right\}O = \left.\begin{array}{c}Na\\Cl\end{array}\right\} + \left.\begin{array}{r}C^3H^4O''\\C^2H^5\\C^2H^5\end{array}\right\}O^2$$

хлороэтиловый эѳиръ молочной кислоты.	этиловый натрій.	хлористый натрій.	двухэтиловый эѳиръ молочной кислоты.

7) Двухэтиловые эѳиры этихъ кислотъ даютъ, при дѣйствіи ѣдкаго кали, спиртъ и каліевую соль кислаго эѳира, которая не обмыливается избыткомъ щелочи, и можетъ быть легко превращена въ свободный эѳиръ:

$$\left.\begin{array}{r}C^3H^4O''\\(C^2H^5)^2\end{array}\right\}O^2 + \left.\begin{array}{c}K\\H\end{array}\right\}O = \left.\begin{array}{r}C^3H^4O''\\C^2H^5\\K\end{array}\right\}O^2 + \left.\begin{array}{r}C^2H^5\\H\end{array}\right\}O$$

двухэтиловый эѳиръ молочной кислоты.	ѣдкое кали.	каліевая соль молочноэтиловаго эѳира.	спиртъ.

Второй атомъ этила не можетъ быть замѣщенъ металломъ каліемъ, потому что изучаемыя нами кислоты не могутъ образовать двухкаліевыхъ солей.

8) Дѣйствуя кислотами этой группы на спиртъ, или перегоняя одну изъ солей этихъ кислотъ съ сѣрновинною щелочью, мы получимъ одноэтиловый среднiй эѳиръ, изомерный одноэтиловому кислому эѳиру, исторію образованія котораго мы только-что изложили.

$$\left.\begin{array}{r}SO^{2''}\\C^2H^5\\K\end{array}\right\}O^2 + \left.\begin{array}{r}C^3H^4O''\\H\\K\end{array}\right\}O^2 = \left.\begin{array}{r}SO^{2''}\\K^2\end{array}\right\}O^2 + \left.\begin{array}{r}C^3H^4O\\H\\C^2H^5\end{array}\right\}O^2$$

сѣрновинный калій.	молочный калій.	сѣрнокаліевая соль.	одноэтиловый эѳиръ молочной кислоты.

Должно допустить, что въ тѣхъ изъ этихъ эѳировъ, которые имѣютъ кислотныя свойства, этилъ замѣщаетъ спиртной водородъ, между тѣмъ, какъ въ эѳирахъ среднихъ этилъ вступилъ въ реакцію на мѣсто водорода металлическаго. Въ справедливости вышесказаннаго легко убѣдиться, при внимательномъ разсматриваніи послѣдней формулы, въ которой этилъ очевидно замѣщаетъ собою металлъ калій.

9) Средніе одноэтиловые эѳиры выдѣляютъ, при дѣйствіи на нихъ металлическаго калія, водородный газъ, превращаясь въ каліевыя производныя, изомерныя каліевымъ солямъ кислыхъ эѳировъ:

$$2\left(\left.\begin{matrix}C^3H^4O''\\H\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O^2\right) + \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}C^3H^4O''\\K\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O^2\right)$$

одноэтиловый эѳиръ молочной кислоты. — калій. — водородъ. — каліевое производное молочноэтиловаго эѳира.

Это соединеніе изомерно соединенію такого состава: $\left.\begin{matrix}C^3H^4O''\\C^2H^5\\K\end{matrix}\right\}O^2$.

При дѣйствіи іодистаго этила на каліевыя производныя среднихъ одноэтиловыхъ эѳировъ образуются: іодистый калій и двухэтиловые эѳиры. Результатъ, аналогичный этому, получается при дѣйствіи серебряныхъ солей кислыхъ эѳировъ на іодистый этилъ:

$$\left.\begin{matrix}C^3H^4O''\\K\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\I\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}K\\I\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^3H^4O''\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}O^2$$

каліевое производное средняго молочноэтиловаго эѳира. — іодистый этилъ. — іодистый калій. — молочнодвуэтиловый эѳиръ.

$$\left.\begin{matrix}C^3H^4O''\\C^2H^5\\Ag\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\I\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^3H^4O''\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}Ag\\I\end{matrix}\right\}$$

молочноэтиловое серебро. — іодистый этилъ. — молочнодвуэтиловый эѳиръ. — іодистое серебро.

10) При дѣйствіи спиртнаго раствора аммоніака двухэтиловые эѳиры превращаются въ спиртъ и эѳиры амидныхъ кислотъ:

$$\left.\begin{matrix}C^3H^4O''\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}O^2 + NH^3 = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}C^3H^4O''\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O\right)'\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

молочнодвухэтиловый эѳиръ. — аммоніакъ. — спиртъ. — лактаметанъ.

Тѣла, полученныя при этой реакціи, превращаются, подъ вліяніемъ щелочей, въ аммоніакъ и въ соли кислыхъ одноэтиловыхъ эѳировъ:

$$\left.\left(\begin{matrix} C^3H^4O'' \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O\right) \left.\begin{matrix} \\ H^2 \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C^3H^4O'' \\ C^2H^5 \\ K \end{matrix}\right\} O^2 + NH^3$$

лактаметанъ. — ѣдкое кали. — молочноэтиловый калій. — аммоніакъ.

11) Дѣйствуя маслянокаліевою солью на первые хлорангидриты, добытые дѣйствіемъ воды на вторые хлорангидриты кислотъ двухатомныхъ и одноосновныхъ, мы получимъ тѣла, происходящія отъ этихъ кислотъ чрезъ замѣщеніе одного атома водорода однимъ атомомъ бутирила. Эти тѣла, впрочемъ, весьма непостоянны, но если замѣнить первый хлорангидритъ этилохлоргидриномъ этихъ кислотъ, то получатся довольно постоянные бутилоэтиловые эѳиры, которые разлагаются щелочами на спиртъ, на соль масляной кислоты и соль той двухатомной кислоты, которая вступила въ реакцію:

$$\left.\begin{matrix} C^3H^4O'' \\ C^2H^5 \\ Cl \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} C^4H^7O \\ K \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C^3H^4O'' \\ C^4H^7O \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} K \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

этиломолочный хлоргидринъ. — масляный калій. — молочномасляный этилъ. — хлористый калій.

12) При дѣйствіи жара, кислоты двухатомныя и одноосновныя разлагаются, теряя одну частицу воды, и превращаясь въ ангидритъ:

$$\left.\begin{matrix} C^3H^4O'' \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2 = H^2O + C^3H^4O''O$$

молочная кислота. — вода. — лактидъ (молочный ангидритъ).

Если умѣрить дѣйствіе жара, то выдѣленіе воды идетъ на счетъ двухъ частицъ кислоты и получается сгущенная кислота.

$$2\left(\left.\begin{matrix} C^3H^4O'' \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2\right) = H^2O + \left.\begin{matrix} C^3H^4O'' \\ C^3H^4O'' \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^3$$

молочная кислота. — вода. — двумолочная кислота.

13) При дѣйствіи аммоніакальнаго газа на ангидриты, получаются амиды, которые разлагаются ѣдкимъ кали на соль соотвѣтствующей кислоты и на аммоніакальный газъ.

$$C^3H^4O'',O + NH^3 = \left.\left(\left.\begin{matrix} C^3H^4O \\ H \end{matrix}\right\} O\right)' \begin{matrix} \\ H^2 \end{matrix}\right\} N$$

молочный ангидритъ. — аммоніакъ. — лактамидъ.

$$\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}C^3H^4O\\H\end{matrix}\right\}O\right)'\\H^2\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^3H^4O''\\K\\H\end{matrix}\right\}O^2 + NH^3$$

лактамидъ. ѣдкое кали. молочный калій. аммоніакъ.

Попытки добыть амиды, происходящіе отъ двухъ частицъ аммоніака, до сихъ поръ не были увѣнчаны успѣхомъ, хотя существованіе ихъ, если принять въ разсужденіе двухатомность этихъ кислотъ, становится весьма вѣроятнымъ.

14) Этилъ-аминъ также вступаетъ въ реакцію съ ангидритами, образуя амиды, изомерные съ амидными эѳирами, образующимися при дѣйствіи двухэтиловаго эѳира на аммоніакъ. И дѣйствительно, тогда какъ послѣднія соединенія разлагаются, подъ вліяніемъ ѣдкихъ щелочей, на кислый эѳиръ и аммоніакъ, первыя соединенія, при тѣхъ же условіяхъ, выдѣляютъ этилъ-аминъ, между тѣмъ, какъ кислота возстановляется.

$$\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}C^3H^4O''\\C^2H^5\end{matrix}\left\{O\right.\right)\\H^2\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^3H^4O''\\C^2H^5\\K\end{matrix}\right\}O^2 + NH^3$$

лактаметанъ, ѣдкое кали. этиломолочный калій. аммоніакъ.

$$\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}C^3H^4O''\\H\end{matrix}\left\{O\right.\right)\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^3H^4O''\\H\\K\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

молочноэтиловый амидъ. ѣдкое кали. молочный калій. этиламинъ.

Мы уже видѣли, что при дѣйствіи аммоніака на однохлористыя или однобромистыя производныя одноатомныхъ кислотъ, получается амидъ кислоты двухатомной и одноосновной того же ряда. Этотъ амидъ имѣетъ свойства кислотъ и изомеренъ съ тѣмъ амидомъ, который образуется при дѣйствіи аммоніака на ангидриты этихъ послѣднихъ кислотъ.

Чтобы объяснить изомерію двухъ этихъ амидовъ, нужно взять въ разсужденіе, что моноамиды кислотъ, которыми мы теперь занимаемся, представляютъ собою частицу аммоніака, въ которой одинъ атомъ водорода замѣщенъ одноатомнымъ остаткомъ, происходящимъ отъ этихъ кислотъ чрезъ выдѣленіе HO; изъ этого слѣдуетъ, что если выдѣлившаяся группа HO содержитъ спиртной водородъ, то часть водорода, входящаго въ составъ остатка, имѣетъ характеръ металлическій, и образующійся амидъ долженъ, слѣдовательно, имѣть кислотный характеръ. Снабжая эти атомы водорода знаками + и —, чтобы показать,

который изъ нихъ положителенъ и который отрицателенъ, можно составить формулы, дающія ясное понятіе о вышеупомянутой изомеріи.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^2O'' \\ H^+ \\ H^-\end{matrix}\right\}O^2 - H^-O = \left.\begin{matrix}C^2H^2O'' \\ H^+\end{matrix}\right\}O$$

гликолевая кислота. одноатомный остатокъ.

Если замѣстить въ типѣ $\left.\begin{matrix}H \\ H \\ H\end{matrix}\right\}N$ одинъ атомъ H этимъ остаткомъ,

то получимъ амидъ $\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}C^2H^2O'' \\ H^+\end{matrix}\right\}O\right) \\ H^2\end{matrix}\right\}N$, который содержитъ еще одинъ атомъ положительнаго водорода и играетъ, слѣдовательно, роль кислоты. Этотъ амидъ называется гликоколемъ.

Но если, наоборотъ, выдѣлить изъ гликолевой кислоты группу H^2O, то образуется остатокъ $\left(\left.\begin{matrix}C^2H^2O'' \\ H^-\end{matrix}\right\}O\right)$, который, будучи введенъ въ реакцію на мѣсто водорода аммоніака, образуетъ амидъ, который болѣе не содержитъ положительнаго водорода и имѣетъ отправленіе тѣла средняго.

15) Если обрабатывать кислоты этой группы хлористымъ водородомъ или бромистымъ водородомъ, то выдѣляется вода; группа HO, содержащая спиртной водородъ, замѣщается хлоромъ или бромомъ, и образуется хлорное или бромное производное одноатомной кислоты того же ряда:

$$C^3H^4O\left\{\begin{matrix}H^+O \\ H^-O\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H \\ Cl\end{matrix}\right| = \left.\begin{matrix}H^- \\ H\end{matrix}\right\}O + C^3H^4ClOHO$$

молочная кислота. хлористый водородъ. вода. хлоропропіоновая кислота.

10) Іодистый водородъ не образуетъ іоднаго продукта замѣщенія, но прямо низводитъ двухатомную кислоту въ болѣе низкую ступень окисленія, превращая ее въ кислоту одноатомную. Г. Кекуле объясняетъ это явленіе слѣдующимъ образомъ:

По мнѣнію этого ученаго, реакція сначала идетъ тѣмъ же путемъ, какъ при дѣйствіи хлористаго или бромистаго водорода, но потомъ іодистый водородъ оказываетъ дѣйствіе на образовавшіяся іодныя производныя кислотъ, выдѣляется іодъ и образуется одноатомная кислота.

Первый фазисъ реакціи:

$$\left.\begin{matrix}C^3H^4O\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\I\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^3H^4I\\H\end{matrix}\right\}O + H^2O$$

молочная кислота. — юдистый водородъ. — кислота юдопропіоновая. — вода.

Второй фазисъ реакціи:

$$\left.\begin{matrix}C^3H^4IO\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\I\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}I\\I\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^3H^5O\\H\end{matrix}\right\}O$$

кислота юдопропіоновая. — юдистый водородъ. — іодъ. — пропіоновая кислота.

Припомнимъ, что г. Кекуле удалось показать, что всѣ іодныя производныя вступаютъ съ іодистымъ водородомъ въ реакціи двойнаго разложенія, аналогическія предъидущей.

Сгущенныя кислоты, происходящія отъ кислотъ двухатомныхъ и одноосновныхъ. — Какъ изъ двухатомныхъ спиртовъ могутъ образоваться сгущенныя соединенія, составъ которыхъ представляетъ *n* частицъ спирта, соединенныхъ въ одну частицу съ выдѣленіемъ *n* — 1 частицъ воды, такъ точно многоатомныя кислоты могутъ превратиться въ кислоты, происходящія отъ типа (кратнаго) болѣе сгущеннаго.

Одноэтиловый эѳиръ первой сгущенной кислоты получается при обработкѣ каліевой соли обыкновенной кислоты этилхлоргидриномъ того же тѣла.

$$\left.\begin{matrix}C^3H^4O''\\C^2H^5\\Cl\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^3H^4O''\\H\\K\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}C^3H^4O''\\C^3H^4O''\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O^3 + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}$$

молочный этилхлоргидринъ. — молочная кислота. — двумолочный этилъ. — хлористый калій.

Весьма вѣроятно, что если при этой операціи замѣнить соль кислоты каліевою солью этиловаго эѳира той же кислоты, то получимъ двухэтиловый эѳиръ первой сгущенной кислоты.

Известковыя соли сгущенной кислоты первой степени образуются при дѣйствіи высокой температуры на известковыя соли обыкновенной кислоты:

$$\left.\begin{matrix}(C^3H^4O'')^2\\H^2\\Ca''\end{matrix}\right\}O^4 = H^2O + \left.\begin{matrix}(C^3H^4O'')^2\\Ca''\end{matrix}\right\}O^3$$

молочная известь. — вода. — двумолочная известь.

Сгущенная кислота, отъ которой вышеприведенныя тѣла происходятъ, до сихъ поръ еще не получена въ отдѣльномъ видѣ. Однако, при дѣйствіи умѣреннаго жара на молочную кислоту, удалось г. Пелузу (Pelouze) добыть тѣло, названное имъ безводною молочною кислотою, но которое, по взгляду приверженцевъ современныхъ теорій, есть не что иное, какъ двухмолочная кислота $\left.\begin{matrix}(C^3H^4O'')^2\\ H^2\end{matrix}\right\}O^3$.

Извѣстны тѣла, которыя содержатъ три кислотные радикала и которыя, слѣдовательно, представляютъ собою вторую степень сгущенія. Такого рода тѣла образуются, единовременно съ продуктами сгущенія первой степени, при дѣйствіи этилхлоргидрина на соль калія. Такъ, въ вышеприведенномъ случаѣ образуется, кромѣ двухмолочнаго этила, еще другое тѣло, которое можно назвать трехмолочнымъ двухэтиломъ $\left.\begin{matrix}(C^3H^4O)^3\\ C^2H^5\\ C^2H^5\end{matrix}\right\}O^4$.

Происхожденіе этого тѣла весьма удовлетворительно объясняется дѣйствіемъ второй частицы этилъ-хлоргидрина на продуктъ перваго сгущенія.

$$\left.\begin{matrix}(C^3H^4O'')^2\\ C^2H^5\\ H\end{matrix}\right\}O^3 + \left.\begin{matrix}(C^3H^4O'')\\ C^2H^5\end{matrix}\right\}O\;Cl = \left.\begin{matrix}H\\ Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}(C^3H^4O'')^3\\ (C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}O^4$$

молочный одноэтилъ. — этиловый хлоргидринъ молочной кислоты. — хлористый водородъ. — трехмолочный двухэтилъ.

Эти тѣла могутъ быть также добыты реакціею ангидрита кислоты этой группы на двухэтиловый эѳиръ той же кислоты:

$$2C^3H^4O,O + \left.\begin{matrix}(C^3H^4O'')\\ (C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}(C^3H^4O'')^3\\ (C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}O^4$$

молочный ангидритъ. — молочнодіэтиловый эѳиръ. — трехмолочный діэтилъ.

Дѣйствуя, наконецъ, этиловымъ хлоргидриномъ одной кислоты на каліевую соль другой кислоты, можно получить сгущенныя кислоты съ смѣшаннымъ характеромъ, въ которыхъ заключаются не только радикалы двухъ различныхъ кислотъ, но даже радикалы такихъ кислотъ, которыя принадлежатъ къ двумъ различнымъ группамъ.

$$2\left(\left.\begin{matrix}C^3H^4O''\\ C^2H^5\end{matrix}\right\}O\;Cl\right) + \left.\begin{matrix}C^4H^4O^{2}{}''\\ K^2\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}C^4H^4O^{2}{}''\\ (C^3H^4O'')^2\\ (C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}O^4 + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\ Cl\end{matrix}\right\}\right)$$

молочноэтиловый хлоргидринъ. — янтарный калій. — янтарномолочный двухэтилъ. — хлористый калій.

Изъ этихъ примѣровъ видно, что реакціи образованія сгущенныхъ производныхъ кислотъ въ сущности ничѣмъ не отличаются отъ извѣстныхъ намъ реакцій образованія производныхъ гликолей.

Мы знаемъ, что двухъ- или трехэтиленовые спирты получаются при дѣйствіи окиси этилена или бромгидрина на гликоль, а теперь мы узнали, что двухмолочный этилъ и трехмолочный діэтилъ добываются при реакціи молочнаго эѳира на лактидъ (молочный ангидритъ); или при дѣйствіи молочнокаліевой соли на молочный этилъ-хлоргидринъ.

1) $$\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + 2C^2H^4O = \left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\C^2H^{4''}\\C^2H^{4''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$$

гликоль. — окись этилена. — тріэтиленовый гликоль.

$$\left.\begin{matrix}C^3H^4O''\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}O^2 + 2(C^3H^4O^2) = \left.\begin{matrix}C^3H^4O''\\C^3H^4O''\\C^3H^4O''\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}O^4$$

молочный эѳиръ. — лактидъ. — трехмолочный діэтилъ.

2) $$\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\H\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\C^2H^{4''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^3 + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

гликоль. — хлоргидринъ. — діэтиленовый гликоль. — хлористый водородъ.

$$\left.\begin{matrix}C^3H^4O''\\H\\K\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^3H^4O''\\C^2H^5\\Cl\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^3H^4O''\\C^3H^4O''\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O^3 + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}$$

молочный калій. — хлоромолочный эѳиръ. — двухмолочный этилъ. — хлористый калій.

3) $$\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\C^2H^{4''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^3 + \left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\H\\Cl\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\C^2H^{4''}\\C^2H^{4''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

діэтиленовый гликоль. — хлоргидринъ гликоля. — тріэтиленовый гликоль. — хлористый водородъ.

$$\left.\begin{matrix}C^3H^4O''\\C^3H^4O''\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O^3 + \left.\begin{matrix}C^3H^4O''\\C^2H^5\\Cl\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^3H^4O''\\C^3H^4O''\\C^3H^4O''\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

двухмолочный этилъ. — молочный этилъ-хлоргидринъ. — трехмолочный діэтилъ. — хлористый водородъ.

Г. Вюрцъ добылъ двугликолевую кислоту $\left.\begin{matrix}C^2H^2O''\\ C^2H^2O''\\ H^2\end{matrix}\right\}O^3$, окисляя діэтиленовый гликоль $\left.\begin{matrix}C^2H^{4}{}''\\ C^2H^{4}{}''\\ H^2\end{matrix}\right\}O^3$. Однако, вопросъ о томъ, гомологична ли эта кислота кислотѣ двухмолочной, этиловые эѳиры которой известны, въ настоящее время еще не разрѣшенъ. Относительно большое постоянство кислоты, полученной изъ діэтиленоваго гликоля и большое непостоянство двухмолочной кислоты, которая не можетъ быть добыта въ отдѣльномъ состояніи, заставляютъ сомнѣваться въ гомологичности этихъ тѣлъ. Очень можетъ быть, что кислота, названная г. Вюрцемъ, двугликолевою, есть не что иное, какъ кислота щавелевоэтиленовая, и должна быть выражена формулою $\left.\begin{matrix}C^2O^{2}{}''\\ C^2H^{4}{}''\\ H^2\end{matrix}\right\}O^3$.

Если имѣютъ въ виду, что при *окисленіи* тріэтиленоваго гликоля не удается ввести въ реакцію, путемъ замѣщенія, болѣе двухъ атомовъ кислорода, не смотря на то, что образовавшаяся кислота содержитъ еще три частицы *этилена, способныя къ реакціямъ замѣщенія*, то удобнѣе принять вторую гипотезу, тѣмъ болѣе, что она объясняетъ до нѣкоторой степени то различіе въ свойствахъ, которое замѣчается между кислотами: двугликолевой и двухмолочной. Чтобы, наконецъ, вполнѣ разъяснить этотъ вопросъ, для этого слѣдуетъ подвергнуть окисленію дипропиленовый гликоль, и узнать, дастъ ли добытая этимъ путемъ кислота производныя тожественныя или изомерныя тѣмъ производнымъ, которыя добываются прямо изъ молочной кислоты.

Первый членъ ряда кислотъ, составъ которыхъ соотвѣтствуетъ общей формулѣ $C^nH^{2n}O^3$, есть углекислота CH^2O^3, которая должна также относиться къ неизвѣстному метиленовому гликолю, какъ гликолевая кислота относится къ гликолю обыкновенному.

Но углекислота въ отдѣльномъ видѣ не существуетъ; извѣстенъ только ангидритъ ея, но такъ какъ этотъ ангидритъ образуетъ съ щелочными основаніями соли, содержащія два атома металла, то очевидно, что углекислота, еслибъ удалось получить ее въ отдѣльномъ видѣ, оказалась бы двухосновною и двухатомною, между тѣмъ какъ гомологи ея не болѣе, какъ одноосновны. Мы займемся разъясненіемъ этой аномаліи, когда будемъ изучать основность и атомность съ точки зрѣнія сравнительной.

Кислоты этой группы.

Къ ряду $C^nH^{2n}O^3$ принадлежатъ кислоты: гликолевая, молочная, бутилактиновая и лейциновая.

Гликолевая кислота $C^2H^4O^3$; она соотвѣтствуетъ обыкновенному гликолю $C^2H^6O^2$. Гликолевая кислота открыта была въ 1851 г. гг. Штреккеромъ и Соколовымъ, при дѣйствіи азотистой кислоты на гликоколь, и при кипяченіи бензогликолевой кислоты съ разведенными кислотами:

1-й способъ.

$$\underset{\text{гликоколь.}}{2(C^2H^5NO^2)} + \underset{\text{азотистый ангидритъ.}}{N^2O^3} = \underset{\text{гликолевая кислота.}}{2C^2H^4O^3} + \underset{\text{азотъ.}}{2N^2} + \underset{\text{вода.}}{H^2O}$$

2-й способъ.

$$\underset{\text{бензогликолевая кислота.}}{\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\C^2H^2O\\H\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{вода.}}{H^2O} = \underset{\text{гликолевая кислота.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^2O''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{бензойная кислота.}}{\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Легчайшій способъ полученія этой кислоты заключается въ нагрѣваніи однохлоруксуснаго калія, смѣшаннаго съ небольшимъ количествомъ воды, въ продолженіе нѣсколькихъ часовъ, до 120°. Потомъ жидкость выпариваютъ до-суха и обрабатываютъ остатокъ смѣсью эѳира со спиртомъ, въ которой гликолевая кислота легко растворяется. Добываніе гликолевой кислоты по способу Дебуса подробно описано въ „Органической Химіи“ Д. Менделѣева, изд. второе, стр. 212.

Гликолевая кислота легко растворяется въ водѣ, спиртѣ и эѳирѣ. При выпариваніи воднаго раствора, кислота эта выдѣляется въ видѣ мелкихъ, бѣлыхъ кристалловъ, сильно расплывающихся на воздухѣ. При окисленіи, гликолевая кислота переходитъ въ щавелевую.

Ангидритъ гликолевой кислоты $C^2H^4O^3 - H^2O = C^2H^2O^2$ называется гликолидомъ; онъ представляетъ порошокъ бѣлаго цвѣта, нерастворимый въ холодной водѣ. Поглощая аммоніакальный газъ, онъ превращается въ амидъ гликолевой кислоты $C^2H^5NO^2$, изомерный гликоколю.

Гликоколь, или клеевой сахаръ, есть кристаллическое сладкое вещество, которое получено было, въ 1820 году, г. Браконно, при продолжительномъ кипяченіи желатины съ разведенною сѣрною кислотою и насыщеніи жидкости ѣдкимъ баритомъ. Она выдѣляется при выпариваніи процѣженной жидкости. Подробности добыванія см. въ Ке-

kule Lehrbuch der organischen Chemie. Эрлангенъ, 1861. Т. I, стр. 761.

Молочная кислота $C^3H^6O^3$ соотвѣтствуетъ пропиленовому гликолю $C^3H^8O^2$, изъ котораго она была получена г. Вюрцемъ, путемъ окисленія. Она встрѣчается готовою во многихъ растительныхъ и животныхъ организмахъ, въ наибольшемъ количествѣ въ кисломъ молокѣ, кислой капустѣ, дубильномъ настоѣ и въ бродящемъ соку свекловицы. Ее обыкновенно добываютъ изъ сахаристыхъ веществъ, путемъ броженія особеннаго рода, условливаемаго присутствіемъ основаній. Для этого растворяютъ 3,000 гр. тростниковаго сахара и 15 гр. винной кислоты въ 13 литрахъ кипящей воды, и оставляютъ смѣсь на нѣсколько дней въ покоѣ; потомъ къ жидкости прибавляютъ 100 гр. стараго сыра, распущеннаго въ 4,000 гр. кислаго молока, и 1,500 гр. отмученнаго мѣла, и ставитъ смѣсь, помѣшивая ее по временамъ, дней на десять въ теплое мѣсто, при температурѣ 30° — 35°. Когда масса превратилась въ густое тѣсто, отъ образованія въ ней молочной извести, то приливаютъ къ ней 10 литровъ кипящей воды и 15 гр. ѣдкой извести; потомъ жидкость фильтруютъ и выпариваютъ до густоты сиропа. Чрезъ нѣсколько дней изъ нея выдѣляются кристаллы молочной извести, въ видѣ зернистыхъ скорлупъ. Соль эту очищаютъ повторенною кристаллизаціею. Потомъ растворяютъ соль въ горячей водѣ и разлагаютъ ее разведенною сѣрною кислотою (на 100 гр. соли 210 гр. крѣпкой сѣрной кислоты), фильтруютъ и кипятятъ жидкость въ продолженіе четверти часа, съ углецинковою солью (на 1,000 гр. употребленной сѣрной кислоты берутъ 1,400 гр. углецинковой соли). При выпариваніи жидкости, изъ нея выдѣляются безцвѣтные кристаллы молочнаго цинка. Кристаллы эти растворяютъ въ $7^1/_2$ частяхъ кипящей воды, обрабатываютъ сѣрнистымъ водородомъ и выпариваютъ процѣженную жидкость до густоты сиропа (Bensch).

Чтобы добыть молочную кислоту изъ кислой капусты, кипятятъ ее съ водою, насыщаютъ фильтратъ углецинковою солью или цинковыми бѣлилами и разлагаютъ молочноцинковую соль сѣрнистымъ водородомъ (Либихъ).

Чистая молочная кислота есть сиропообразная безцвѣтная жидкость, растворимая въ водѣ и спиртѣ. До сихъ поръ не удалось получить ее въ твердомъ видѣ; она при 24° еще не переходитъ въ твердое состояніе.

При 130° молочная кислота теряетъ воду и превращается въ желтую аморфную массу, нерастворимую въ водѣ, но растворяющуюся въ спиртѣ и эѳирѣ. Это тѣло есть двухмолочная кислота, открытая г. Пелузомъ. При температурѣ 250° и выше она частью разлагается, превращаясь въ лактидъ или молочный ангидритъ.

Спиртной растворъ лактида поглощаетъ аммоніакальный газъ, превращаясь въ лактамидъ $C^3H^7NO^2$, изомерный аланину.

Молочная кислота, получающаяся при броженіи сахаристыхъ веществъ нѣсколько различна отъ молочной кислоты, заключающейся въ мясѣ и называемой поэтому мясомолочною кислотою.

Бутилактиновая кислота $C^4H^8O^3$ соотвѣтствуетъ бутиленовому гликолю $C^4H^{10}O^2$.

Лейциновая кислота $C^6H^{12}O^3$ соотвѣтствуетъ гексиленовому гликолю $C^6H^{14}O^2$ и получается при дѣйствіи азотистой кислоты на лейцинъ, добываемый при дѣйствіи разведенной сѣрной кислоты на роговые обрѣзки.

Бутилактиновой кислотѣ изомерны еще двѣ кислоты, именно: кислота ацетоновая и кислота оксимасляная.

2) Къ ряду $C^nH^{2n-2}O^3$ принадлежатъ кислоты: пригорѣловиноградная $C^3H^4O^3$, рокцеллевая $C^{12}H^{22}O^3$ и рицинолиновая (оксиолеиновая) $C^{18}H^{34}O^3$. Важнѣйшая изъ нихъ есть:

Рицинолиновая кислота $C^{18}H^{34}O^3$, получаемая изъ касторового (клещевиннаго) масла, точно такимъ же образомъ, какъ получаютъ олеиновую кислоту изъ миндальнаго масла, т. е. масло омыливаютъ кипятя со щелокомъ и выдѣляютъ рицинолиновую соль изъ жидкости, прибавляя къ ней поваренной соли. Всплывшую соль разлагаютъ соляною кислотою, и полученную маслянистую смѣсь кислотъ смѣшиваютъ со спиртомъ и охлаждаютъ до -12^0. Тогда твердыя кислоты выдѣляются въ видѣ кристалловъ. Остатокъ превращаютъ въ свинцовую соль, растворяютъ въ эѳирѣ и разлагаютъ кипящею кислотою, какъ было описано при олеиновой кислотѣ.

Рицинолиновая кислота есть желтоватая жидкость, не поглощающая кислорода изъ воздуха. Отъ дѣйствія азотистой кислоты она превращается въ твердое видоизмѣненіе — рициноэлайдиновую кислоту.

3) Къ ряду кислотъ $C^nH^{2n-4}O^3$ принадлежитъ кислота гваяковая $C^6H^8O^3$.

4) Къ ряду $C^nH^{2n-6}O^3$ кислота пирослизевая.

5) Къ ряду $C^nH^{2n-8}O^3$ кислоты: салициловая и оксибензойная $C^7H^6O^3$, изъ которыхъ первая соотвѣтствуетъ салигенину, а вторая неизвѣстному бензиловому гликолю $C^7H^8O^2$; кислоты формобензойная и анисовая $C^8H^8O^3$, послѣдняя изъ которыхъ соотвѣтствуетъ анисовому спирту $C^8H^{10}O^2$.

Салициловая кислота $C^7H^6O^3$, изомерная оксибензойной, отличается отъ послѣдней, между прочимъ, тѣмъ, что даетъ съ растворомъ Fe^2Cl^6 жидкость, похожую на чернила, а оксибензойная кислота этой реакціи не подвергается.

Она добывается изъ салицина или изъ летучаго гаультероваго масла (oil of Wintergreen), обработывая эти вещества ѣдкимъ кали.

Чтобы получить салициловую кислоту изъ салицина, вносятъ послѣднее вещество небольшими порціями въ расплавленное ѣдкое кали, и продолжаютъ нагрѣваніе до тѣхъ поръ, пока болѣе не выдѣляется водородный газъ. Потомъ растворяютъ массу въ водѣ и выдѣляютъ изъ раствора салициловую кислоту, разлагая его соляною кислотою.

Салициловая кислота получается въ видѣ игольчатыхъ кристалловъ, которые плавятся при 159°. Она, при осторожномъ нагрѣваніи, перегоняется безъ измѣненія, мало растворяется въ водѣ и способна къ нитровому замѣщенію.

Салицинъ ($C^{13}H^{18}O^7$) кристаллическое, горькое вещество, растворимое въ водѣ и въ спиртѣ, находится готовый въ корѣ многихъ видовъ ивы и тополя. Онъ извлекается изъ воднаго экстракта діализомъ, потому что салицинъ, какъ вещество кристаллическое, просачивается чрезъ перепонку.

Подъ вліяніемъ эмульсина (азотистаго фермента, заключающагося въ миндалѣ) салицинъ распадается на глюкозу и салигенинъ:

$$\underset{\text{салицинъ.}}{C^{13}H^{18}O^7} + \underset{\text{вода.}}{H^2O} = \underset{\text{глюкоза.}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{салигенинъ.}}{C^7H^8O^2}$$

Анисовая кислота $C^8H^8O^3$, въ которой ясно выраженъ характеръ одноосновности, можетъ быть принята за кислоту метилосалициловую, потому что при многихъ реакціяхъ выдѣляется изъ нея група метила. Она получается при дѣйствіи азотной кислоты на анисовое масло.

Къ этому же ряду кислотъ относятся, кромѣ вышеприведенныхъ, еще кислота гомоанисовая ($C^9H^{10}O^3$), которая получена была г. Канницаро при дѣйствіи ѣдкаго кали на сочетаніе анисоваго спирта съ синеродистымъ водородомъ, т. е. на гомоанисовый нитрилъ.

6) Къ кислотамъ ряда $C^nH^{2n-10}O^3$ принадлежитъ *кумаровая кислота* $C^9H^8O^3$, которая получается при нагрѣваніи кумарина ($C^9H^6O^2$) съ крѣпкимъ растворомъ ѣдкаго кали.

Кумаринъ есть твердое ароматическое вещество, заключающееся въ цвѣтахъ донника, въ пахучкѣ, въ золотомъ колоскѣ и въ нѣкоторыхъ другихъ растеніяхъ. Его извлекаютъ изъ этихъ растеній кипящею водою, и очищаютъ кристаллизаціею.

Кислоты, которыя можно бы отнести къ групамъ: $C^nH^{2n-12}O^3$, $C^nH^{2n-14}O^3$ и $C^nH^{2n-16}O^3$ по настоящее время еще не извѣстны.

Кислоты двухатомныя и двухосновныя.

Добывание. — 1) Эти кислоты могутъ быть получены, путемъ окисленія, изъ соотвѣтствующихъ гликолей:

$$\left.\begin{matrix} C^2H^{4\prime\prime} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2 + 2\left(\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\Big\}\right) = \left.\begin{matrix} C^2O^{2\prime\prime} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2 + 2\left(\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\Big\} O\right)$$

гликоль — кислородъ. — щавелевая кислота. — вода.

Это окисленіе удалось, впрочемъ, только на обыкновенномъ гликолѣ. Пропиленовый гликоль, кажется, также можетъ быть превращенъ въ малоновую кислоту $\left.\begin{matrix} C^3H^2O^{2\prime\prime} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2$, но при окисленіи бутиловаго и амиловаго гликолей, по настоящее время, не удалось получить кислоты, гомологичной предъидущимъ. Быть можетъ, попытки будутъ увѣнчаны успѣхомъ, если произведутъ реакцію окисленія, взявъ для этого большое количество этихъ гликолей. Главное препятствіе къ удачному исполненію этой реакціи заключается въ незначительномъ постоянствѣ весьма сложныхъ частицъ, которыя распадаются на болѣе простыя составныя части, если подвергнуть ихъ окисленію.

2) Кипятять ціанистыя соединенія радикаловъ двухатомныхъ спиртовъ съ крѣпкимъ растворомъ ѣдкаго кали; при этомъ отдѣляется аммоніакальный газъ и образуется щелочная соль кислоты, которая соотвѣтствуетъ гликолю, стоящему въ гомологическомъ ряду двумя ступенями выше, чѣмъ тотъ гликоль, ціанистое производное котораго введено въ реакцію.

Такъ двуціанистое производное гликоля $C^2H^6O^2$ даетъ кислоту янтарную $C^4H^6O^4$, соотвѣтствующую бутиловому гликолю $C^4H^{10}O^2$, стоящему въ гомологическомъ ряду двумя ступенями выше, чѣмъ гликоль обыкновенный.

Реакція образованія кислотъ изъ синеродистыхъ производныхъ гликолей, подъ вліяніемъ ѣдкаго кали, можетъ быть изображена въ слѣдующемъ уравненіи:

$$\left.\begin{matrix} C^3H^{6\prime\prime} \\ (CN)^2 \end{matrix}\right\} + 2\left(\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\Big\} O\right) + 2\left(\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\Big\} O\right) = \left.\begin{matrix} C^5H^6O^{2\prime\prime} \\ K^2 \end{matrix}\right\} O^2 + 2\left(\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\Big\} N\right)$$

ціанистый пропиленъ. — ѣдкое кали. — вода. — пироглалловинный калій. — аммоніакъ.

Синеродистыя соединенія, необходимыя для этой реакціи, получаются путемъ кипяченія бромистыхъ соединеній тѣхъ же радикаловъ съ растворомъ ціанистаго калія въ разведенномъ спиртѣ:

$$\left.\begin{matrix} C^2H^{4''} \\ Br^2 \end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix} K \\ CN \end{matrix}\right\}\right) = 2\left(\left.\begin{matrix} K \\ Br \end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix} C^2H^{4''} \\ (CN)^2 \end{matrix}\right\}$$

бромистый этиленъ. цianистый калій. бромистый калій. цianистый этиленъ.

Для полученія изучаемыхъ нами кислотъ нѣтъ надобности подвергать цianистые продукты очищенію.

Кислоты, полученныя этимъ способомъ, совершенно тожественны съ кислотами, добытыми другими способами.

3) Нѣкоторыя изъ кислотъ этой группы могутъ быть добыты изъ кислотъ менѣе насыщенныхъ, присоединяя къ нимъ водородный газъ; такъ кислота *итаконовая* и изомеры ея, кислоты: цитраконовая и мезаконовая, могутъ соединяться съ H^2, и превратиться въ кислоту пригорѣловинную.

То же относится къ кислотамъ: фумаровой и малеиновой, которыя превращаются, принявъ H^2, въ кислоту янтарную:

$$C^4H^4O^4 + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} = C^4H^6O^4$$

фумаровая кислота. водородъ. янтарная кислота.

$$C^5H^6O^4 + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} = C^5H^8O^4$$

итаконовая кислота. водородъ. пригорѣловинная кислота.

4) Кислоты этой группы могутъ быть также получены при дѣйствіи жара на другія кислоты, имѣющія болѣе сложный составъ. Винная кислота, напр., превращается, при дѣйствіи жара, въ кислоту пригорѣловинную.

$$2C^4H^6O^6 = C^5H^8O^4 + 3CO^2 + 2\left(\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O\right)$$

винная кислота. кислота пригорѣловинная. угольный ангидритъ. вода.

5) Большая часть этихъ кислотъ получается путемъ окисленія, при высокой температурѣ, изъ множества разнообразнѣйшихъ веществъ. Въ рѣдкихъ случаяхъ реакція идетъ чисто, бо́льшею же частію она чрезвычайно сложна.

Если, напр., подвергнуть куминовый алдегидъ сильному окисленію, то образуется инсолиновая кислота, вслѣдствіе двоякаго явленія замѣщенія и присоединенія:

$$C^{10}H^{12}O + 2\left(\left.\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O + C^{10}H^{10}O^4$$

куминовый алдегидъ. кислородъ. вода. инсолиновая кислота.

Но если реагировать на жирныя вещества азотною кислотою, то получимъ янтарную кислоту и гомологи ея. Частица жирнаго вещества, при этомъ, совершенно разрушается, и нѣтъ возможности подмѣтить существованіе простой связи между тѣломъ, введеннымъ въ реакцію, и результатомъ этой реакціи.

Свойства. — Понятно, что въ этой группѣ кислотъ, какъ и во всѣхъ остальныхъ группахъ, должны находиться кислоты насыщенныя и кислоты недостигшія предѣла насыщенія.

Но ненасыщенныя кислоты этой группы представляютъ такія свойства, которыхъ мы не замѣчаемъ въ остальныхъ кислотахъ; поэтому будемъ изучать свойства кислотъ насыщенныхъ и ненасыщенныхъ этой группы въ двухъ отдѣльныхъ статьяхъ.

Кислоты насыщенныя. — 1) Эти кислоты двухосновны, т. е. онѣ содержать два атома типическаго водорода, которые могутъ быть замѣщены электроположительными металлами. Онѣ могутъ, слѣдовательно, образовать два класса солей: соли кислыя, происходящія чрезъ замѣщеніе одного атома водорода металлическимъ радикаломъ, и соли средніи, образующіяся путемъ замѣщенія обоихъ атомовъ водорода двумя атомами металла.

2) Работая извѣстными намъ способами производства сложныхъ эѳировъ, мы получимъ эѳиры, содержащіе два атома спиртнаго радикала. Эти эѳиры сполна обмыливаются, дѣйствіемъ щелочей, образуя двѣ частицы спирта и среднюю соль той кислоты, элементы которой входили въ составъ эѳира:

$$\left.\begin{matrix} C^4H^4O^{2\prime\prime} \\ (C^2H^5)^2 \end{matrix}\right\} O^2 + 2\left(\left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O\right) = \left.\begin{matrix} C^4H^4O^{2\prime\prime} \\ K^2 \end{matrix}\right\} O^2 + 2\left(\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O\right)$$

средній янтарно-этиловый эѳиръ. — ѣдкое кали. — средняя янтарно-каліевая соль. — спиртъ.

Но если произвести обмыливаніе такимъ количествомъ ѣдкаго кали, которое въ половину менѣе количества, требующагося для полной реакціи, то выдѣляется только одинъ атомъ этила, въ видѣ спирта, и образуется каліевая соль кислаго эѳира, изъ котораго можно добыть этотъ эѳиръ въ свободномъ видѣ:

$$\left.\begin{matrix} C^4H^4O^{2\prime\prime} \\ (C^2H^5)^2 \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} C^4H^4O^{2\prime\prime} \\ C^2H^5 \\ K \end{matrix}\right\} O^2$$

средній янтарно-этиловый эѳиръ. — ѣдкое кали. — спиртъ. — янтарноэтиловый калій.

Кислоты этой группы образуютъ, слѣдовательно, два эѳира: одинъ эѳиръ, содержащій два спиртные радикала, другой, имѣющій одинъ

только спиртной радикалъ. Должно, однако, замѣтить, что для кислотъ этого порядка существуетъ одинъ только односпиртный эѳиръ, который всегда имѣетъ свойства кислоты, между тѣмъ какъ въ кислотахъ одноосновныхъ и двухатомныхъ мы замѣчаемъ противное явленіе. Это различіе въ свойствахъ проистекаетъ, главнымъ образомъ, изъ того, что въ двухосновныхъ кислотахъ оба атома типическаго водорода имѣютъ одинаковыя свойства, между тѣмъ какъ въ кислотахъ одноосновныхъ и двухатомныхъ свойства ихъ неодинаковы.

3) При дѣйствіи высокой температуры эти кислоты теряютъ воду, превращаясь въ ангидриты:

$$\underset{\text{янтарная кислота.}}{C^4H^6O^4} = \underset{\text{янтарный ангидритъ.}}{C^4H^4O^3} + \underset{\text{вода.}}{H^2O}$$

Эти ангидриты могутъ опять соединяться съ водою, превращаясь снова въ кислоты.

4) Выдѣляя изъ этихъ кислотъ группу HO мы получимъ остатки одноатомные, выдѣливъ два HO, получимъ остатки двухатомные:

$$\left.\begin{matrix}R''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 - HO = \left(\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}O\right)'$$

$$\left.\begin{matrix}R''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 - 2HO = R''$$

Первый изъ этихъ радикаловъ можетъ вступать въ реакцію вмѣсто водорода аммоніака, причемъ получается соединеніе съ кислотными свойствами $\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}O\right)\\H^2\end{matrix}\right\}N$. Существованіе изомернаго соединенія, со свойствами средними, допустить нельзя, потому что оба атома типическаго водорода, заключающіеся въ кислотахъ этого класса, суть электроположительные.

Двухатомный радикалъ R'' можетъ вступить въ реакцію на мѣсто H^2 въ простомъ типѣ аммоніака; тогда образуются тѣла, извѣстныя подъ названіемъ имидовъ $\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}N$. Но онъ можетъ также замѣщать H^2 въ типѣ N^2H^6; тогда образуется средній діамидъ $\left.\begin{matrix}R''\\H^4\end{matrix}\right\}N^2$.

Примѣръ:

$$\underset{\text{янтарная кислота.}}{\left.\begin{matrix}C^4H^4O^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2}$$

$$\underset{\text{одноатомный остатокъ янтарной кислоты.}}{\left(\left.\begin{matrix}C^4H^4O^{2''}\\H\end{matrix}\right\}O\right)'} \qquad \underset{\text{двухатомный остатокъ янтарной кислоты.}}{C^4H^4O^{2''}}$$

$$\left.\begin{matrix} C^4H^4O^{2\prime\prime} \\ H \end{matrix}\right\} N$$

СУКЦИНИМИДЪ.

$$\left.\begin{matrix} \left(\left.\begin{matrix} C^4H^4O^{2\prime\prime} \\ H \end{matrix}\right\} O\right)^{\prime} \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N \qquad \left.\begin{matrix} C^4H^4O^{2\prime\prime} \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} N^2$$

СУКЦИНАМИНОВАЯ КИСЛОТА. СУКЦИНАМИДЪ.

5) Пятихлористый фосфоръ превращаетъ кислоты этой группы въ хлористыя соединенія радикаловъ (хлорангидриты):

$$\left.\begin{matrix} C^4H^4O^{2\prime\prime} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2 + 2PCl^5 = 2PCl^3O + 2\left(\left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix} C^4H^4O^{2\prime\prime} \\ Cl^2 \end{matrix}\right\}$$

янтарная кислота. — пятихлористый фосфоръ. — хлорокись фосфора. — хлористый водородъ. — хлористый сукцинилъ.

Эти хлорангидриты легко вступаютъ въ реакцію съ водою, превращаясь въ соотвѣтствующія кислоты:

$$\left.\begin{matrix} C^4H^4O^{2\prime\prime} \\ Cl^2 \end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O\right) = 2\left(\left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix} C^4H^4O^{2\prime\prime} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2$$

хлористый сукцинилъ. — вода. — хлористый водородъ. — янтарная кислота.

6) При перегонкѣ этихъ кислотъ съ избыткомъ основанія, онѣ передаютъ послѣднимъ двѣ частицы угольнаго ангидрита и образуютъ углеродистые водороды, стоящіе въ гомологическомъ ряду двумя ступенями ниже, чѣмъ углеродистый водородъ, соотвѣтствующій кислотѣ. Адипиновая кислота ($C^6H^{10}O^4$), напр., принадлежащая къ гексиловому ряду, даетъ водородистый бутилъ C^4H^{10}, т. е. основной углеродистый водородъ бутиловаго ряда. Этотъ рядъ стоитъ двумя ступенями ниже гексиловаго ряда, соотвѣтствующій членъ котораго, водородистый гексилъ C^6H^{14}, содержитъ дважды CH^2 болѣе, чѣмъ водородистый бутилъ C^4H^{10}.

$$C^6H^{10}O^4 = 2CO^2 + C^4H^{10}$$

адипиновая кислота. — угольный ангидритъ. — водородистый бутилъ.

Изъ этого видно, что при перегонкѣ кислотъ этой группы съ избыткомъ основанія, мы опустимся въ гомологическомъ ряду на двѣ ступени; между тѣмъ какъ при подобномъ же дѣйствіи на кислоты одноатомныя мы получимъ продуктъ, стоящій только одною ступенью ниже.

7) Бромъ дѣйствуетъ на кислоты этой группы при нагрѣваніи. Нетрудно получить одно- или двубромистыя производныя, если произвести

операцію въ запаянныхъ трубкахъ. Подвергая эти бромистыя производныя, при температурѣ кипѣнія, единовременному дѣйствію окиси серебра и воды, мы замѣтимъ полное выдѣленіе брома въ видѣ бромистаго серебра, между тѣмъ какъ група HO вступаетъ въ реакцію на мѣсто каждаго изъ выдѣлившихся атомовъ брома. Вслѣдствіе реакціи этого рода мы, слѣдовательно, получимъ новыя кислоты, съ большимъ содержаніемъ кислорода и большею атомностью.

$$\underset{\text{бромоянтарная кислота.}}{2(C^4H^5BrO^4)} + \underset{\text{окись серебра.}}{Ag^2O} + \underset{\text{вода.}}{H^2O} = \underset{\text{бромистое серебро.}}{2(AgBr)} + \underset{\text{яблочная кислота.}}{2(C^4H^6O^5)}$$

$$\underset{\text{двубромоянтарная кислота.}}{C^4H^4Br^2O^4} + \underset{\text{окись серебра.}}{Ag^2O} + \underset{\text{вода.}}{H^2O} = \underset{\text{бромистое серебро.}}{2(AgBr)} + \underset{\text{винная кислота.}}{C^4H^6O^6}$$

Кислоты: яблочная и винная отличаются отъ кислоты янтарной тѣмъ, что первая содержитъ однимъ, а вторая двумя атомами кислорода болѣе. Атомность ихъ также выше атомности янтарной кислоты.

8) При дѣйствіи барита на двубромистыя производныя этихъ кислотъ, выдѣляется одна частица бромистаго водорода и получается бромистое производное ненасыщенной кислоты:

$$\underset{\text{двубромоянтарная кислота.}}{2(C^4H^4Br^2O^4)} + \underset{\text{баритъ.}}{Ba''O} = \underset{\text{бромистый барій.}}{Ba''Br^2} + \underset{\text{вода.}}{H^2O} + \underset{\text{бромомалеиновая кислота.}}{2(C^4H^3BrO^4)}$$

Если взять основанія въ избыткѣ, то могутъ выдѣлиться двѣ частицы бромистаго водорода:

$$\underset{\text{двубромопиригорѣловинная кислота.}}{C^5H^6Br^2O^4} + \underset{\text{ѣдкій натръ.}}{2\left(\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\Big\}O\right)} = \underset{\text{бромистый натрій.}}{2\left(\begin{matrix}Na\\Br\end{matrix}\Big\}\right)} + \underset{\text{вода.}}{2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O\right)} + \underset{?}{C^5H^4O^4}$$

Кислоты ненасыщенныя. — Тогда какъ формулы насыщенныхъ кислотъ относятся всегда къ одной только кислотѣ, формулы кислотъ ненасыщенныхъ могутъ быть примѣнены къ нѣкоторымъ изомерамъ. Формула $C^4H^6O^4$, напр., принадлежитъ только янтарной кислотѣ, между тѣмъ какъ формулою $C^4H^4O^4$ выражается составъ двухъ различныхъ тѣлъ: кислоты малеиновой и кислоты фумаровой. Точно такъ же соотвѣтствуютъ кислотѣ пригорѣловинной $C^5H^8O^4$, изомеры которой не извѣстны, три различныя ненасыщенныя кислоты, выражающіяся формулою $C^5H^6O^4$; именно: кислота итаконовая, кислота цитраконовая и кислота мезаконовая.

2) Ненасыщенныя кислоты, какъ и насыщенныя, превращаются, при дѣйствіи высокой температуры, въ ангидриты, а подъ вліяніемъ

пятихлористаго фосфора въ хлорангидриты. Неизвѣстно, образуютъ ли онѣ углеродистый водородъ, во время перегонки съ избыткомъ основанія.

3) Будучи подвержены дѣйствію водороднаго газа, in statu nascenti, онѣ поглощаютъ его въ такомъ количествѣ, что превращаются въ кислоты насыщенныя:

$$C^5H^6O^4 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = C^5H^8O^4$$

итаконовая кислота. водородъ. пригорѣловинная кислота.

Въ этомъ случаѣ всѣ различные, ненасыщенные изомеры превращаются въ одинъ и тотъ же продуктъ. Пригорѣловинная кислота имѣетъ всегда тѣ же самыя свойства, была ли она добыта дѣйствіемъ водороднаго газа на кислоту итаконовую, или цитраконовую, или, наконецъ, мезаконовую.

4) Бромъ прямо соединяется съ ненасыщенными кислотами, образуя бромистыя производныя насыщенныхъ кислотъ. Такъ, фумаровая кислота, поглотивъ бромъ, превращается въ кислоту двубромоянтарную.

$$C^4H^4O^4 + Br^2 = C^4H^4Br^2O^4$$

фумаровая кислота. бромъ. двубромоянтарная кислота.

Должно, однако, замѣтить, что путемъ присоединенія брома къ различнымъ ненасыщеннымъ изомерамъ, получаются бромистыя производныя не тожественныя, но только изомерныя другъ къ другу. Но если замѣстить бромъ, заключающійся въ этихъ изомерахъ, водородомъ, то получимъ ту же кислоту изъ всѣхъ изомеровъ.

5) Ненасыщенныя кислоты соединяются также съ бромистымъ водородомъ, образуя однобромистыя производныя соотвѣтствующихъ насыщенныхъ кислотъ. Весьма вѣроятно, что въ этомъ случаѣ изомерія не исчезаетъ.

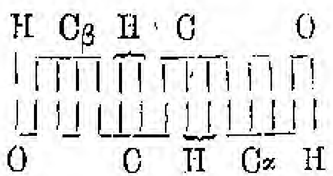
$$C^4H^4O^4 + HBr = C^4H^5BrO^4$$

фумаровая кислота. бромистый водородъ. бромоянтарная кислота.

Г. Кекуле, открывшій эти факты, представилъ весьма раціональное объясненіе ихъ.

Янтарная кислота, напр., содержитъ два атома водорода типическаго и основнаго. Допустимъ, что четыре атома углерода, входящіе въ составъ этой кислоты, расположены въ такомъ порядкѣ, что два крайніе атома сохраняютъ три четверти, а два средніе атома только половину

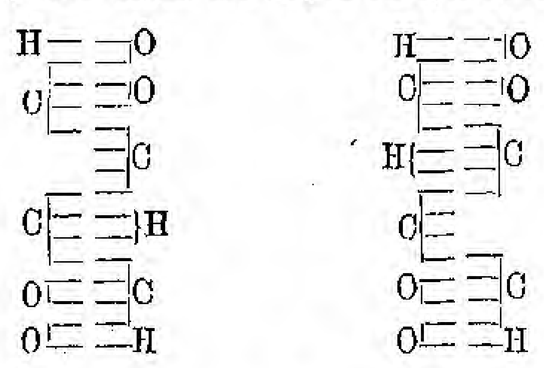
первоначальной способности насыщенія, какъ видно изъ слѣдующаго чертежа:



Г. Кекуле полагаетъ, что въ двухъ крайнихъ атомахъ углерода Cα и Cβ одна единица сродства насыщена кислородомъ O, между тѣмъ, какъ второй центръ притяженія послѣдняго изъ этихъ элементовъ соединенъ съ водородомъ H. Этотъ водородъ, соединенный съ углеродомъ чрезъ посредство кислорода, имѣетъ характеръ типическаго. Далѣе г. Кекуле допускаетъ, что остальныя двѣ единицы сродства, находящіяся въ каждомъ изъ двухъ крайнихъ атомовъ углерода, насыщены кислородомъ, сосѣдство котораго придаетъ водороду основныя свойства. Остаются, слѣдовательно, два средніе атома углерода изъ которыхъ каждый имѣетъ только двѣ единицы сродства, насыщенныя водородомъ.

Представимъ себѣ, что одинъ изъ этихъ атомовъ углерода теряетъ оба атома водорода, съ которыми онъ былъ соединенъ; тогда мы, слѣдовательно, получимъ кислоту ненасыщенную, которая можетъ прямо соединяться съ водородомъ или съ другимъ одноатомнымъ тѣломъ.

Нѣтъ никакого сомнѣнія, что видъ частицы будетъ различенъ, смотря потому, изъ котораго изъ обоихъ атомовъ углерода удаленъ водородъ, и что, слѣдовательно, можно допустить существованіе двухъ различныхъ кислотъ, какъ видно изъ двухъ слѣдующихъ фигуръ:



Изъ этихъ фигуръ видно, что въ нѣкоторыхъ случаяхъ водородъ можетъ отдѣлиться отъ одного атома, въ другихъ отъ другаго атома углерода.

Но если присоединить къ насыщенному тѣлу водородъ, то частица, принимаетъ, въ томъ и другомъ случаѣ, тотъ же самый видъ, кото-

рый, какъ мы знаемъ, принадлежитъ насыщенной кислотѣ. Но если мы вздумали бы вводить въ частицу бромъ, то этотъ элементъ занялъ бы свободное въ частицѣ мѣсто, и мы, смотря по обстоятельствамъ, получили бы два различныя бромистыя производныя насыщенной кислоты, какъ видно изъ фигуръ:

H — O		H — O	
C — O		C — O	
H{ — C		Br{ — C	
C — }Br		C — }H	
O — C		O — C	
O — H		O — H	

Число возможныхъ изомеровъ, по гипотезѣ г. Кекуле, зависитъ, слѣдовательно, отъ числа атомовъ углерода, расположенныхъ между двумя крайними атомами этого элемента. Поэтому янтарной кислотѣ, содержащей два промежуточные атома, должны соотвѣтствовать два двубромистыя производныя и двѣ изомерныя ненасыщенныя кислоты; а кислотѣ пригорѣловинной, которая содержитъ три промежуточные атома, должны, по необходимости, соотвѣтствовать три ненасыщенные изомера. Вообще всякой кислотѣ должно соотвѣтствовать число ненасыщенныхъ изомеровъ, равное $n - 2$, если буквою n выразить число атомовъ углерода, входящихъ въ составъ частицы.

Эта теорія нашла себѣ полное подтвержденіе въ двухъ вышеприведенныхъ фактахъ; мы знаемъ, что янтарной кислотѣ соотвѣтствуютъ два изомера, а кислотѣ пригорѣловинной три.

Сгущенныя кислоты. — Двухатомные радикалы этой группы должны имѣть, какъ подобные радикалы другихъ группъ, способность накопляться въ частицахъ, образуя продукты сгущенія. Однако, эти продукты еще мало изслѣдованы. По настоящее время знаютъ только одну сгущенную кислоту, принадлежащую къ этой группѣ; это есть **двуянтарная кислота**, описанная г. Шифомъ (Schiff).

Судя по описанію, представленному этимъ химикомъ, двуянтарная кислота получается при умѣренномъ и весьма осторожномъ нагрѣваніи янтарной кислоты:

$$2\left(\left.\begin{matrix}C^4H^4O^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2\right) = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^4H^4O^{2''}\\C^4H^4O^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^3$$

ЯНТАРНАЯ КИСЛОТА. ВОДА. ДВУЯНТАРНАЯ КИСЛОТА.

Кислоты, принадлежащія къ этой группѣ. — Кислоты насыщенныя:

1) Рядъ $C^nH^{2n-2}O^4$:

Кислота щавелевая $C^2H^2O^4$.

Кислота малоновая $C^3H^4O^4$.

Кислота янтарная $C^4H^6O^4$.

Кислота пригорѣловинная $C^5H^8O^4$.

Кислота адипиновая $C^6H^{10}O^4$.

Кислота пимелиновая $C^7H^{12}O^4$.

Кислота пробковая $C^8H^{14}O^4$.

Кислота себациновая $C^{10}H^{18}O^4$.

2) Рядъ $C^nH^{2n-8}O^4$.

Кислота хиноновая $C^6H^4O^4$.

3) Рядъ $C^nH^{2n-10}O^4$.

Кислота фталевая (нафталиновая) $C^8H^6O^4$.

Кислота инсолиновая $C^{10}H^{10}O^4$.

Весьма вѣроятно, что послѣднія три кислоты принадлежатъ къ насыщеннымъ; по настоящее время не удалось, однако, доказать, что онѣ не могутъ прямо соединяться съ хлоромъ или бромомъ, поэтому взглядъ на насыщенность ихъ должно считать гипотетическимъ.

Кислоты ненасыщенныя принадлежатъ къ ряду $C^nH^{2n-4}O^4$. Сюда относятся:

Кислоты: фумаровая и малеиновая $C^4H^4O^4$.

Кислоты: итаконовая, цитраконовая и мезаконовая $C^5H^6O^4$.

Кислота камфорная $C^{10}H^{16}O^4$, судя по формулѣ, повидимому, также принадлежитъ къ этому ряду; болѣе, однако, вѣроятно, что она относится къ параллельному ряду, члены котораго не имѣютъ свободныхъ единицъ сродства. Дѣйствительно, опытъ показалъ, что камфоровоэтиловый эѳиръ не соединяется съ хлоромъ, между тѣмъ, какъ извѣстно изъ работъ г. Ребу (Reboul), что тѣла ненасыщенныя сохраняютъ способность прямаго соединенія съ хлоромъ или бромомъ, даже если они превращены въ эѳиры.

Есть еще нѣсколько кислотъ, которыя содержатъ четыре атома кислорода, напр., кислота орсельевая $C^8H^8O^4$, кислота лишайная $C^9H^6O^4$ и т. д. но эти тѣла изслѣдованы такъ мало, что невозможно опредѣлить, къ которой изъ группъ они относятся.

Щавелевая кислота $C^2H^2O^4$, первый членъ въ ряду кислотъ, составъ которыхъ соотвѣтствуетъ *общей* формулѣ $C^nH^{2n-2}O^4$, имѣетъ частицу менѣе постоянную, чѣмъ гомологи ея, и отличается поэтому нѣкоторыми особенностями. Она принадлежитъ къ числу кислотъ, весьма распространенныхъ въ растительномъ царствѣ; известковая соль $C^2Ca''O^4+$

$2H^2O$ очень часто входитъ въ составъ растеній, живущихъ на известковой почвѣ, и нерѣдко отлагается внутрь клѣточекъ въ видѣ кристаллическихъ накопленій.

Добываніе. — Щавелевая кислота образуетъ самый обыкновенный продуктъ сильнаго окисленія органическихъ веществъ. Ее обыкновенно добываютъ изъ сахара. Для этого обливаютъ 1 ч. сахара 8 ч. азотной кислоты (удѣльнаго вѣса 1,38), и нагрѣваютъ смѣсь пока отдѣляются бурые пары азотистыхъ окисловъ. Послѣ выпариванія жидкости (до $^1/_6$ объема), выдѣляются изъ нея кристаллы щавелевой кислоты.

Щавелевая кислота легко получается въ видѣ крупныхъ, прозрачныхъ кристалловъ, содержащихъ двѣ частицы кристаллизаціонной воды. Она легко растворяется въ водѣ и спиртѣ.

Свойства.—1) Эта кислота двухосновна и образуетъ, слѣдовательно, соли кислыя и среднія, эѳиры кислые и средніе, и два амида. Кромѣ того, извѣстно соединеніе кислой каліевой соли щавелевой кислоты съ одною частицею щавелевой кислоты $\left.\begin{matrix}C^2O^2\\KH\end{matrix}\right\}O^2$, $\left.\begin{matrix}C^2O^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$; въ этомъ соединеніи вторая частица кислоты, вѣроятно, играетъ роль кристаллизаціонной воды.

2) Щавелеваго ангидрита не существуетъ. При условіяхъ, способствующихъ образованію ангидритовъ, онъ распадается на окись углерода и угольный ангидритъ. Поэтому тѣла, имѣющія сильное сродство къ водѣ, превращаютъ щавелевую кислоту въ смѣсь этихъ газовъ.

$$\underset{\text{щавелевая кислота.}}{\left.\begin{matrix}C^2O^{2\prime\prime}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{сѣрная кислота.}}{\left.\begin{matrix}SO^{2\prime\prime}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2} = \underset{\text{гидратъ сѣрной кислоты.}}{\left.\begin{matrix}SO^{2\prime\prime}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2,aq.} + \underset{\text{окись углерода.}}{CO} + \underset{\text{угольный ангидритъ.}}{CO^2}$$

3) Въ присутствіи нѣкоторыхъ тѣлъ, въ главѣ которыхъ должно поставить глицеринъ, щавелевая кислота превращается въ муравьиную кислоту и угольный ангидритъ:

$$\underset{\text{щавелевая кислота.}}{\left.\begin{matrix}C^2O^{2\prime\prime}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2} = \underset{\text{муравьиная кислота.}}{\left.\begin{matrix}CHO\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{угольный ангидритъ.}}{CO^2}$$

4) Хлоръ и бромъ отнимаютъ водородъ у щавелевой кислоты, причемъ образуется угольный ангидритъ:

$$\underset{\text{щавелевая кислота.}}{\left.\begin{matrix}C^2O^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{хлоръ.}}{\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{хлористый водородъ.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{угольный ангидритъ.}}{2CO^2}$$

5) При накаливаніи щавелевой кислоты съ известью, образуется углеизвестковая соль и выдѣляется водородъ.

$$\left.\begin{matrix} C^2O^{2\prime\prime} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2 + 2CaO = 2\left(\left.\begin{matrix} CO^{\prime\prime} \\ Ca^{\prime\prime} \end{matrix}\right\} O^2\right) + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}$$

щавелевая кислота. известь. углеизвестковая соль. водородъ.

6) При накаливаніи солей щавелевой кислоты выдѣляется окись углерода и образуется остатокъ, состоящій изъ угольной соли:

$$\left.\begin{matrix} C^2O^{2\prime\prime} \\ Ca^{\prime\prime} \end{matrix}\right\} O^2 = CO + \left.\begin{matrix} CO^{\prime\prime} \\ Ca^{\prime\prime} \end{matrix}\right\} O^2$$

щавелевая известь. окись углерода. углеизвестковая соль.

7) Щавелевая кислота должна быть отнесена къ числу возстановляющихъ средствъ, потому что водородъ, въ ней заключающійся, весьма легко выдѣляется въ видѣ воды, или въ видѣ хлористаго водорода. Она выдѣляетъ изъ раствора хлорнаго золота металлическое золото. Изъ органическихъ кислотъ муравьиная кислота, въ этомъ смыслѣ, дѣйствуетъ сильнѣе щавелевой: она напр., возстановляетъ металлъ изъ хлорной (двухлористой) платины, между тѣмъ, какъ щавелевая кислота въ этомъ случаѣ дѣйствія не оказываетъ. Этими свойствами кислотъ: муравьиной и щавелевой можно воспользоваться для отдѣленія золота отъ платины.

Янтарная кислота $C^4H^6O^4$ получается обыкновенно изъ яблочной извести, приготовляемой путемъ насыщенія сока рябиновыхъ ягодъ известью. Смѣсь изъ 1 части яблочной извести, 3 частей теплой воды и $^1/_{12}$ части стараго сыра оставляютъ въ тепломъ мѣстѣ (30° — 40°) до тѣхъ поръ, пока отдѣляются газы. Если взять 15 фунтовъ яблочной извести, то процессъ броженія кончится въ 5 или 6 дней. Полученную известковую соль янтарной кислоты обмываютъ водою, разлагаютъ сѣрною кислотою, и добытую янтарную кислоту очищаютъ кристаллизаціею. Янтарная кислота образуется, въ небольшомъ количествѣ, при спиртномъ броженіи сахаристыхъ веществъ, поэтому она всегда встрѣчается въ винахъ и пивѣ.

Янтарная кислота безцвѣтна и безъ запаха; она обыкновенно окристаллована въ видѣ шестистороннихъ табличекъ и растворяется въ пяти частяхъ воды при 16°.

Сильныя окисляющія средства, напр. кипящая азотная кислота, на янтарную кислоту не дѣйствуютъ.

Г. Максвель Симпсонъ добылъ ее, путемъ синтетическимъ, изъ ціанистаго этилена, разлагая его ѣдкимъ кали.

Пригорѣловинная кислота $C^5H^8O^4$ была добыта г. Симпсономъ изъ ціанистаго пропилена. Ее обыкновенно получаютъ изъ винной кислоты по способу г. Арпе. Для этого смѣшиваютъ винную кислоту съ равнымъ количествомъ, по вѣсу, пемзоваго порошка, и подвергаютъ смѣсь перегонкѣ, изъ объемистой реторты. Дестиллатъ разбавляютъ съ водою, процѣживаютъ для удаленія пригорѣлыхъ маслъ, и выпариваютъ для кристаллизаціи.

Пригорѣловинная кислота получается въ безцвѣтныхъ, иногда хорошо развитыхъ кристаллахъ, легко растворяющихся въ водѣ, спиртѣ и эеирѣ. Она плавится при 112°.

Пробковая кислота $C^8H^{14}O^4$ получается при продолжительномъ кипяченіи продажной стеариновой кислоты съ азотною кислотою, до полнаго растворенія; потомъ жидкость выпариваютъ и кристаллизуютъ.

Пробковая кислота получается въ видѣ мелкихъ, бѣлыхъ зеренъ, растворимыхъ въ кипящей водѣ. Она была добыта въ 1787 году химикомъ Brugnatelli при дѣйствіи азотной кислоты на пробку. По наблюденіямъ, произведеннымъ въ послѣднее время г. Арпе, чистая пробковая кислота плавится при 145°.

Себациновая кислота $C^{10}H^{18}O^4$. Она легко получается изъ клещевиннаго масла, если обрабатывать остатокъ, накопившійся въ ретортѣ послѣ перегонки съ ѣдкими щелочами, съ водою и разложить растворъ сѣрною кислотою.

Себациновая кислота получается въ видѣ бѣлыхъ пластинокъ или иголокъ, которыя плавятся при 127°. Она легко растворяется въ горячей водѣ и въ спиртѣ.

Кислоты трехатомныя.

Трехатомные спирты могутъ вымѣнивать H^2 противъ O, или H^4 противъ O^2, или H^6 противъ O^3, и превратиться въ три группы трехатомныхъ кислотъ.

Первыя изъ этихъ кислотъ, т. е. тѣ, которыя образуются при вымѣнѣ H^2 противъ O, суть трехатомны и одноосновны; вторыя, происходящія при замѣщеніи H^4 двумя атомами кислорода, трехатомны и двухосновны; наконецъ третьи, которыя содержатъ три атома металептическаго кислорода, суть трехатомны и въ то же время трехосновны.

Кислоты трехатомныя и одноосновныя. — Эти кислоты всегда содержатъ четыре атома кислорода, и очень можетъ быть, что многія изъ кислотъ, встрѣчающихся въ природѣ, частицы которыхъ содержатъ O^4, принадлежатъ къ этой группѣ; но настоящее же время это еще не доказано. Извѣстны четыре кислоты, которыя несомнѣнно должны быть отнесены къ этой группѣ, а именно:

Кислота гліоксиловая $C^2H^4O^4$; она соотвѣтствуетъ неизвѣстному этиловому глицерину $C^2H^6O^3$.

Кислота глицериновая $C^3H^6O^4$, соотвѣтствующая обыкновенному глицерину $C^3H^8O^3$.

Кислота діоксимасляная $C^4H^8O^4$, соотвѣтствующая неизвѣстному бутиловому глицерину $C^4H^{10}O^3$.

Кислота оксисалициловая $C^7H^6O^4$, соотвѣтствующая неизвѣстному оксисалигенину $C^7H^8O^3$.

Кислоты этой группы вообще мало изслѣдованы; извѣстно, однако, что онѣ вымѣниваютъ только одинъ атомъ водорода на металлы.

Весьма вѣроятно, что если удастся дѣйствовать на эти кислоты пятихлористымъ фосфоромъ, не разрушая частицы ихъ, то должно образоваться трехлористыя соединенія

$$C^2HOCl^3,\quad C^3H^3OCl^3,\quad C^4H^5OCl^3,\quad C^7H^3OCl^3,$$

которыя, при дѣйствіи на нихъ воды, вѣроятно превратятся:

первое соединеніе въ кислоту двухлороуксусную $C^2H^2Cl^2O^2$,
второе соединеніе въ кислоту двухлоропропіоновую $C^3H^4Cl^2O^2$,
третье соединеніе въ кислоту двухлоромасляную $C^4H^6Cl^2O^2$,
четвертое соединеніе въ кислоту двухлоросалиловую $C^7H^4Cl^2O^2$.

$$C^3H^3OCl^3 + H^2O = HCl + C^3H^4Cl^2O^2$$

хлористый глицерилъ (неизвѣстный). — вода. — хлористый водородъ. — двухлоропропіоновая кислота.

Дѣйствительно, изъ трехъ атомовъ типическаго водорода, образующихъ три группы HO, которые могутъ быть замѣщены хлоромъ, только одинъ атомъ есть основной, между тѣмъ какъ два остальные атома имѣютъ характеръ спиртнаго водорода. Но мы уже знаемъ, что хлористыя соединенія органическихъ веществъ, въ которыхъ хлоръ вступилъ въ реакцію на мѣсто остатка HO, заключающаго спиртный водородъ, не могутъ разлагаться подъ вліяніемъ воды, между тѣмъ какъ тѣ соединенія, въ которыхъ хлоръ замѣщаетъ группу HO, содержащую водородъ металлическій (основный), могутъ, подъ вліяніемъ воды, снова вымѣнить свой хлоръ остаткомъ HO.

Не менѣе вѣроятно, что при дѣйствіи на эти трехлористыя соединенія такимъ же образомъ, какъ дѣйствовали на хлористый лактинъ, удастся получить эѳиры одно-, двухъ- и трехспиртные, и что возможно будетъ добыть два изомерные эѳира двухспиртные и два изомерные эѳира односпиртные, изъ которыхъ одни будутъ средніе, а другіе кислые.

Словомъ, глицериновая кислота должна имѣть способность образовать производныя, которыя аналогичны производнымъ молочной кис-

лоты, но въ большемъ количествѣ, потому что она содержитъ три атома типическаго водорода, между тѣмъ какъ кислота молочная ихъ содержитъ только два.

Глицериновая кислота $C^3H^6O^4$ была получена въ 1858 году гг. Дебусомъ и Соколовымъ. Она образуется при окисленіи глицерина равнымъ, по вѣсу, количествомъ азотной кислоты, вмѣстѣ съ щавелевою и другими кислотами, отъ которыхъ она отдѣляется въ видѣ известковой соли, растворимой въ водѣ, но нерастворимой въ спиртѣ. Растворъ этой соли разлагаютъ щавелевою кислотою. Она послѣ выпариванія получается въ видѣ густой, сиропообразной жидкости.

Кислоты трехатомныя и двухосновныя.—По настоящее время не удалось получить кислоты этого порядка изъ соотвѣтствующихъ спиртовъ путемъ окисленія. Однако, извѣстны двѣ кислоты, добываемыя другими путями, изъ которыхъ одна несомнѣнно, а другая вѣроятно относятся къ этой группѣ.

Эти кислоты суть:

Кислота тартроновая $C^3H^4O^5$, выдѣляющаяся при обыкновенной температурѣ изъ воднаго раствора нитровинной кислоты, и *кислота яблочная* $C^4H^6O^5$, полученная при дѣйствіи влажной окиси серебра на однобромоянтарную кислоту.

Яблочная кислота находится во многихъ растеніяхъ, особенно въ кислыхъ плодахъ: въ незрѣлыхъ ягодахъ, сливахъ, вишняхъ, въ крыжовникѣ, преимущественно въ ягодахъ рябины (Sorbus aucuparia).

Простѣйшій способъ добыванія яблочной кислоты изъ сока рябиновыхъ ягодъ описанъ г. Гагеномъ (Hagen). Нагрѣваютъ выжатый сокъ незрѣлыхъ ягодъ до кипяченія и смѣшиваютъ его съ такимъ количествомъ известковаго молока, чтобы осталась еще кислая реакція, продолжая кипятить жидкость. Потомъ собираютъ осадокъ средней яблочно-известковой соли $C^4H^4Ca''O^5$, и растворяютъ его въ маломъ количествѣ разведенной, теплой азотной кислоты (1 часть кислоты и 10 частей воды). При охлажденіи процѣженнаго раствора выдѣляются крупные кристаллы кислой известковой соли. Эти кристаллы превращаютъ въ свинцовую соль, которую, послѣ промывки, разлагаютъ сѣрнистымъ водородомъ. Растворъ яблочной кислоты выпариваютъ въ водяной банѣ.

Яблочная кислота трудно кристаллизуется; она на воздухѣ расплывается и отклоняетъ плоскость поляризаціи влѣво. Эта же кислота можетъ не дѣйствовать на плоскость поляризаціи, если она добыта изъ аспарагиновой кислоты или изъ бромоянтарной кислоты.

Свойства яблочной кислоты хорошо изучены:

1) Всякій разъ, когда вводятъ въ кислоту или спиртъ новый атомъ кислорода, то новый атомъ водорода становится типическимъ въ

этихъ тѣлахъ. Яблочная кислота, происходящая отъ двухатомной янтарной кислоты, чрезъ присоединеніе къ ней одного атома кислорода, должна, слѣдовательно содержать, однимъ атомамъ типическаго водорода болѣе, чѣмъ кислота янтарная, т. е. она должна показывать отправленія трехатомной кислоты. Не смотря на то, она содержитъ только два атома металлическаго водорода, т. е. она только двухосновна.

2) При нагрѣваніи съ іодистымъ водородомъ яблочная кислота теряетъ одинъ атомъ кислорода, и снова превращается въ кислоту янтарную, причемъ іодъ переходитъ въ свободное состояніе:

$$C^4H^6O^5 + H^2I = H^2O + I^2 + C^4H^6O^4$$

яблочная кислота. — іодистый водородъ. — вода. — іодъ. — янтарная кислота.

Реакція въ этомъ случаѣ происходитъ, вѣроятно, такъ же какъ при обращеніи молочной кислоты въ пропіоновую. Нужно полагать, что сначала образуется яблочный іодангидритъ, который превращается, при соприкосновеніи съ избыткомъ іодистаго водорода, въ янтарную кислоту и свободный іодъ.

3) При нагрѣваніи яблочной кислоты до 175°—180°, она начинаетъ кипѣть; въ это время изъ нея выдѣляется одна частица воды, и она превращается въ двѣ новыя кислоты: малеиновую и фумаровую. Малеиновая кислота отгоняется, а фумаровая остается въ ретортѣ въ видѣ кристаллическаго остатка.

$$C^4H^8O^6 = C^4H^4O^4 + H^2O$$

яблочная кислота. — кислоты малеиновая и фумаровая. — вода.

Эти кислоты не представляютъ собою ангидритовъ яблочной кислоты, потому что онѣ двухатомны, между тѣмъ какъ истинный первый ангидритъ яблочной кислоты можетъ быть только одноатоменъ. Эти кислоты произошли, слѣдовательно, отъ реакціи болѣе глубокой, и есть причины допустить, что одинъ изъ атомовъ, необходимыхъ для образованія отдѣляющейся воды, заимствованъ изъ радикала яблочной кислоты.

4) Въ настоящее время извѣстны средніе двухспиртные эѳиры яблочной кислоты и односпиртные кислые эѳиры ея, играющіе роль одноосновныхъ соединеній. По весьма вѣроятно, что со временемъ, удастся добыть односпиртные эѳиры съ характеромъ двухосновнымъ также кислые двухспиртные эѳиры и эѳиры трехспиртные. Трехспиртный эѳиръ яблочной кислоты, быть можетъ, удастся получить, если замѣстить водородъ въ двухспиртномъ эѳирѣ каліемъ и обрабатывать продуктъ этой реакцій іодангидритомъ спирта.

5) *Яблочная кислота должна быть способна образовать*, при надлежащихъ условіяхъ, рядъ амидовъ: 1) средній тріамидъ, 2) средній и кислый діамиды, 3) одноосновный кислый моноамидъ и двухосновный кислый моноамидъ. Три изъ этихъ тѣлъ уже извѣстны: средній діамидъ, получаемый при дѣйствіи аммоніака на яблочно-діэтиловый эѳиръ, и кислый діамидъ, называемый также аспарагиномъ, который извлекается путемъ кипяченія и фильтраціи изъ выжатаго сока молодой спаржи. Кромѣ того, извѣстенъ кислый моноамидъ, аспарагиновая кислота, получаемая при кипяченіи аспарагина съ щелочами или кислотами.

$$\underset{\text{аспарагинъ.}}{C^4H^8N^2O^3} + \underset{\text{вода.}}{H^2O} = \underset{\text{аспарагиновая кислота.}}{C^4H^7N^2O^4} + \underset{\text{аммоніакъ.}}{NH^3}$$

Въ заключеніе должно признаться, что добываніе вышеупомянутыхъ производныхъ сопряжено съ большими затрудненіями, что сдѣлается совершенно понятнымъ, если взять въ разсужденіе, что частица яблочной кислоты очень сложна и что поэтому она не въ состояніи выдержать энергическаго вліянія пятихлористаго фосфора. А между тѣмъ, хлористыя соединенія кислотныхъ радикаловъ, добываемыя при помощи этого энергическаго реактива, служатъ лучшимъ матеріаломъ для добыванія различныхъ производныхъ кислотъ.

Кислоты трехатомныя и трехосновныя. — По нынѣшнее время положительно извѣстна только одна кислота, принадлежащая къ этому отдѣлу. Г. Кекуле называетъ ее карбаллиловою кислотою. Это соединеніе добыто было г. Максвелъ Симпсономъ въ 1862 году при дѣйствіи кипящаго раствора ѣдкаго кали на ціанистый аллилъ $C^3H^5(CN)^3$

$$\underset{\text{ціанистый аллилъ.}}{\left.\begin{matrix}C^3H^{5'''}\\(CN)^3\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{ѣдкое кали.}}{3\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{вода.}}{3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{аммоніакъ.}}{3\ NH^3}$$

$$+ \underset{\text{карбаллиловый калій.}}{\left.\begin{matrix}C^6H^5O^3\\K^3\end{matrix}\right\}O^3}$$

Эта кислота соотвѣтствуетъ неизвѣстному гексиловому глицерину $C^6H^{14}O^3$ и происходитъ отъ него путемъ замѣщенія H^6 тремя атомами кислорода (O^3).

Свойства этой кислоты не изслѣдованы, но *не подлежитъ никакому сомнѣнію*:

1) что она можетъ образовать *два ряда солей кислыхъ и одинъ рядъ солей среднихъ*;

2) что она можетъ образовать три ряда эѳировъ: кислые эѳиры односпиртные съ характеромъ двухосновнымъ, эѳиры двухспиртные и одноосновные и средніе эѳиры трехспиртные;

3) что она можетъ образовать: кислые моноамиды съ характеромъ двухосновнымъ, кислые діамиды съ характеромъ одноосновнымъ и средніе тріамиды.

Весьма вѣроятно, что если замѣстить въ кислотѣ г. Максвеля Симпсона одинъ атомъ водорода однимъ атомомъ брома, и если на продуктъ этой реакціи дѣйствовать влажною окисью серебра, то получимъ лимонную кислоту, путемъ синтеза.

$2(C^6H^7BrO^6)$	$+$	Ag^2O	$+$	H^2O	$=$	$2C^6H^8O^7$	$+$	$2AgBr$
бромокарбаллиловая кислота.		окись серебра.		вода.		лимонная кислота.		бромистое серебро.

Кислоты четырехатомныя.

Нужно полагать, что удастся получить эти кислоты путемъ непосредственнаго окисленія четырехатомныхъ спиртовъ. Дѣйствительно, изъ крѣпкаго раствора эритрита, обрабатывая его платиновою чернью, можно получить кислоту, которая еще не изслѣдована, но принадлежитъ, по всей вѣроятности, къ группѣ четырехатомныхъ кислотъ.

Въ четырехатомномъ спиртѣ возможно замѣстить два, четыре, шесть или восемь атомовъ водорода однимъ, двумя, тремя или четырьмя атомами кислорода, что необходимо должно повлечь за собою образованіе четырехъ классовъ кислотъ четырехатомныхъ; кислоты четырехатомныя и одноосновныя, кислоты четырехатомныя и двухосновныя, кислоты четырехатомныя и трехосновныя, кислоты четырехатомныя и четырехосновныя.

Въ настоящее время извѣстны только четыре кислоты, принадлежащія къ этой группѣ: одна кислота одноосновная, именно: орѣшковая $C^7H^6O^5$ *), двѣ кислоты двухосновныя: винная $C^4H^6O^6$ и гомовинная $C^5H^8O^6$, добытая г. Кекуле при дѣйствіи влажной окиси серебра на двубромопригорѣловинную кислоту. Четвертая изъ этихъ кислотъ трехосновна; она извѣстна подъ названіемъ *лимонной* кислоты $C^6H^8O^7$.

Спиртъ, соотвѣтствующій винной кислотѣ, есть, вѣроятно, эритритъ $C^4H^{10}O^4$; спиртъ, соотвѣтствующій лимонной кислотѣ, до сихъ поръ неизвѣстенъ.

---

*) Одноосновный и четырехатомный характеръ орѣшковой кислоты установленъ былъ г. Гримо (Grimaux).

Винная кислота $C^4H^6O^6$. Существуетъ нѣсколько видоизмѣненій винной кислоты, которыя различаются другъ отъ друга кристаллическою формою и отношеніемъ къ плоскости поляризаціи.

Эти видоизмѣненія суть:

1) Обыкновенная винная кислота (виннокаменная кислота), или правая виноградная кислота (acide dextro-racémique).

2) Лѣвая виноградная кислота (acide lévo-racémique).

3) Винная кислота оптически не дѣйствующая (acide tartrique inactif).

4) Паравинная или виноградная кислота (acide paratartrique ou racémique).

5) Метавинная кислота.

Обыкновенная винная кислота или кислота виннокаменная добывается изъ обыкновеннаго виннаго камня (кремортартара), который осѣдаетъ въ видѣ твердыхъ корокъ въ винныхъ бочкахъ. Составъ этой соли $C^4H^5KO^6$. Обыкновенный винный камень, окрашенный примѣсями въ болѣе или менѣе темный цвѣтъ, очищаютъ повторенною кристаллизаціею изъ горячей воды. Потомъ нейтрализируютъ растворъ чистой соли известковымъ молокомъ; тогда одна половина винной кислоты выдѣлится въ видѣ средней известковой соли, между тѣмъ какъ другая половина останется въ растворѣ въ видѣ средней виннокаліевой соли

$$2(C^4H^5KO^6) + Ca''O = C^4H^4Ca''O^6 + C^4H^4K^2O^6 + H^2O.$$

Жидкость процѣживаютъ, чтобы отдѣлить осадокъ, и приливаютъ къ ней хлористаго кальція; тогда вся винная кислота выдѣлится въ видѣ малорастворимой средней известковой соли, а хлористый калій останется въ растворѣ:

$$\underset{\text{средній виннокаменный калій.}}{C^4H^4K^2O^6} + \underset{\text{хлористый кальцій.}}{Ca''Cl^2} = \underset{\text{хлористый калій.}}{2KCl} + \underset{\text{винноизвестковая соль.}}{C^4H^4Ca''O^6}$$

Винноизвестковую соль, добытую вслѣдствіе двухъ реакцій, размѣшиваютъ въ водѣ, къ которой приливаютъ разведенной сѣрной кислоты; тогда образуются: нерастворимая сѣрноизвестковая соль и растворъ винной кислоты.

$$\underset{\text{винноизвестковая соль.}}{C^4H^4Ca''O^6} + \underset{\text{сѣрная кислота.}}{SH^2O^4} = \underset{\text{сѣрноизвестковая соль.}}{SCa''O^4} + \underset{\text{винная кислота.}}{C^4H^6O^6}$$

Жидкость фильтруютъ, выпариваютъ и охлаждаютъ; тогда выдѣляется винная кислота въ видѣ крупныхъ кристалловъ, моноклиномерной системы, съ правыми геміэдрическими площадками.

Точно такую же кислоту получилъ г. Либихъ въ 1858 году чрезъ окисленіе молочнаго сахара. Для этого окисляютъ 1 ч. молочнаго са-

хара $2^1/_2$ ч. азотной кислоты (плотн. = 1,32) и $2^1/_2$ ч. воды. При нагрѣваніи этой смѣси осѣдаетъ слизевая кислота. Жидкость, отцѣженная отъ слизевой кислоты, состоитъ главнымъ образомъ изъ раствора сахарной кислоты. Маточный растворъ смѣшиваютъ съ водою и кипятятъ, приливая понемногу азотной кислоты; тогда получаютъ жидкость, содержащую много винной кислоты. Жидкость сгущаютъ на умѣренномъ огнѣ, дѣлятъ ее на двѣ части; насыщаютъ одну часть ѣдкимъ кали (или поташемъ) и смѣшиваютъ съ другою частью, содержащею свободную кислоту. Спустя нѣкоторое время осѣдаютъ кристаллы кислаго виннокаменнаго калія. Винная кислота, въ этомъ случаѣ, образуется, вѣроятно, чрезъ окисленіе сахарной кислоты.

Паравинная или виноградная кислота находится въ видѣ кислой каліевой соли въ винномъ камнѣ, доставляемомъ изъ нѣкоторыхъ мѣстъ Австріи, Венгріи и Италіи. Послѣ извлеченія кислоты изъ этого виннаго камня, вышеописаннымъ путемъ, кристаллизуютъ жидкость и снимаютъ съ поверхности крупныхъ прозрачныхъ кристалловъ винной кислоты мелкіе, бѣлые, игольчатые кристаллы кислоты паравинной. Она также получается при нагрѣваніи эѳира винной кислоты и при осторожномъ и продолжительномъ нагрѣваніи до 170° соединенія винной кислоты съ цинхониномъ. Паравинная кислота не дѣйствуетъ на плоскость поляризаціи; кристаллы же ея, какъ и кристаллы соотвѣтствующихъ солей, не имѣютъ геміэдрическихъ площадей.

Весьма интересный способъ добыванія паравинной кислоты открытъ былъ недавно г. Лёвихомъ (Lœwig). Онъ нашелъ, что при нагрѣваніи дезоксалевой кислоты съ водою, образуется паравинная кислота и выдѣляется углекислый газъ:

$$\underset{\text{дезоксалевая кислота.}}{C^6H^6O^8} = \underset{\text{винная кислота.}}{C^4H^6O^6} + \underset{\text{угольный ангидритъ.}}{CO^2}$$

Если кристаллизовать двойную паравинную соль натрія и аммонія [$C^4H^4Na(NH^4)O^6$], то получимъ кристаллы, изъ которыхъ одни имѣютъ правыя геміэдрическія площадки, а другіе лѣвыя. Если потомъ механически отдѣлить эти кристаллы другъ отъ друга и выдѣлить содержащіяся въ нихъ кислоты въ чистомъ видѣ, то найдемъ, что кислота, заключавшаяся въ кристаллахъ съ правыми площадями есть обыкновенная винная, а кислота, извлеченная изъ кристалловъ съ лѣвыми геміэдрическими площадями, отклоняетъ плоскость поляризаціи влѣво, почему и называютъ ее кислотою лѣвою виноградною (acide tartrique lévo-racémique).

Этимъ путемъ послѣдняя изъ этихъ кислотъ добыта была г. Пастеромъ (Pasteur). Этотъ же химикъ предложилъ, въ послѣднее время,

другой болѣе простой способъ добыванія лѣвой виноградной кислоты. Онъ нашелъ, что правая кислота легко разлагается отъ броженія, между тѣмъ какъ лѣвая не измѣняется. Если, слѣдовательно, вложить въ растворъ виноградноамміачной соли зародыши грибка Penicillum glaucum, легко развивающагося въ дрожжахъ, то получимъ, послѣ броженія, растворъ лѣвой кислоты.

Если смѣшать лѣвую и правую винныя кислоты, то онѣ соединяются между собою съ выдѣленіемъ тепла и образуется кислота паравинная (Пастеръ).

Паравинная кислота имѣетъ, слѣдовательно, частицу двойную, а оптическая недѣятельность ея происходитъ отъ того, что стремленіе одной группы отклонять плоскость поляризаціи въ лѣвую сторону нейтрализируется противоположнымъ дѣйствіемъ другой группы.

При продолжительномъ дѣйствіи температуры въ 170° на паравинный цинхонинъ, кислота паравинная превращается въ кислоту винную, оптически не дѣйствующую и не имѣющую способности распадаться на кислоты: лѣвую и правую.

Кислоту подобныхъ же свойствъ добыли, въ послѣдніе годы, гг. Перкинъ, Дуппа и Кекуле, изъ двубромоянтарной кислоты, обрабатывая ее влажною окисью серебра.

$$\underset{\text{двубромоянтарная кислота.}}{C^4H^4Br^2O^4} + \underset{\text{окись серебра.}}{Ag^2O} + \underset{\text{вода.}}{H^2O} = \underset{\text{бромистое серебро.}}{2AgBr} + \underset{\text{винная кислота.}}{C^4H^6O^6}$$

Химическія свойства винной кислоты. — На различныя видоизмѣненія винной кислоты должно смотрѣть какъ на различныя аллотропическія состоянія, потому что важнѣйшія химическія свойства одинаковы для всѣхъ этихъ видоизмѣненій.

1) Винная кислота четырехатомна. Дѣйствительно, если просушить, при температурѣ 130°, основную винносвинцовую соль $Pb''O,C^4H^4Pb''O^6$, то выдѣлится одна частица воды и образуется соль $C^4H^2Pb^2O^6$, въ которой четыре атома водорода замѣщены двумя атомами свинца. Свинецъ въ этомъ случаѣ принимаетъ на себя отправленія двухатомнаго металла.

2) Винная кислота двухосновна; она, слѣдовательно, образуетъ съ электроположительными металлами два ряда солей: соли кислыя, или однометаллическія, и соли среднія, или двухметаллическія. Составъ этихъ солей видѣнъ изъ формулъ:

$$\underset{\text{кислая соль.}}{\left.\begin{matrix}C^4H^2O^{2IV}\\H^2HM'\end{matrix}\right\}O^4} \qquad \underset{\text{средняя соль.}}{\left.\begin{matrix}C^4H^2O^{2IV}\\H^2M^{2\prime}\end{matrix}\right\}O^4}$$

3) Если дѣйствовать на одпометаллическую соль винной кислоты многоатомнымъ основаніемъ, напр., гидратомъ сурьмы $\left.\begin{matrix}Sb'''\\H^3\end{matrix}\right\}O^3$, гидратомъ окиси желѣза $\left.\begin{matrix}Fe^{2VI}\\H^6\end{matrix}\right\}O^6$, или слабыми кислотами, напр., борною кислотою $\left.\begin{matrix}B'''\\H^3\end{matrix}\right\}O^3$, или мышьяковистымъ ангидритомъ As^2O^3, то второй атомъ металлическаго водорода замѣщается кислородною группою, и получаются особеннаго рода соли, называемыя у французовъ les émétiques (рвотныя). Сюда относится рвотный камень (tartarus emeticus) или сурьмянокаліевая соль винной кислоты:

$$\left.\begin{matrix}C^4H^2O^{2IV}\\H^2(SbO)'K\end{matrix}\right\}O^4$$

Она получается при продолжительномъ кипяченіи окиси сурьмы съ кремортаромъ и водою и выдѣляется, послѣ процѣживанія, при охлажденіи раствора въ видѣ кристалловъ, содержащихъ на двѣ частицы соли одну частицу кристаллизаціонной воды, которую она теряетъ при 108°.

Растворимый кремортарторъ (crême de tartre soluble) или борокаліевая соль винной кислоты:

$$\left.\begin{matrix}C^4H^2O^{2IV}\\H^2(BO)'K\end{matrix}\right\}O^4$$

Мышьяковистокаліевая соль винной кислоты:

$$\left.\begin{matrix}C^4H^2O^{2IV}\\H^2(AsO)'K\end{matrix}\right\}O^4$$

Мышьяковокаліевая соль винной кислоты:

$$\left.\begin{matrix}C^4H^2O^{2IV}\\H^2(AsO^2)'K\end{matrix}\right\}O^4$$

Висмутокаліевая соль винной кислоты:

$$\left.\begin{matrix}C^4H^2O^{2IV}\\H^2(BiO)'K\end{matrix}\right\}O^4$$

Ураніевокаліевая соль винной кислоты:

$$\left.\begin{matrix}C^4H^2O^{2I}\\H^2(UO)'K\end{matrix}\right\}O^4$$

Хромокаліевая соль винной кислоты:

$$\left.\begin{matrix}C^4H^2O^{2IV}\\H^2(CrO)'K\end{matrix}\right\}O^4$$

Желѣзокаліевая соль винной кислоты:

$$\left.\begin{matrix}(C^4H^2O^{2IV})^2\\K^2\\(Fe^2O^2)''\\H^4\end{matrix}\right\}O^8$$

Калій, заключающійся во всѣхъ этихъ соединеніяхъ, можетъ быть замѣщенъ другимъ одноатомнымъ металломъ. Впрочемъ, замѣщеніе можетъ быть произведено также съ металломъ двухатомнымъ, но въ такомъ случаѣ реакція сопровождается удвоиваніемъ частицы соли.

Если влить въ растворы азотныхъ солей серебра, извести, барита и стронціана растворъ рвотнаго камня, то образуются осадки серебряныхъ, известковыхъ, баритовыхъ и стронціевыхъ производныхъ рвотнаго камня, а въ растворъ перейдетъ азотнокаліевая соль.

При нагрѣваніи до 200° изъ рвотнаго камня, и солей аналогическихъ ему, выдѣляется вода. Эта вода образуется на счетъ типическаго, не основнаго водорода, и на счетъ кислорода металлическаго радикала:

$$\left.\begin{matrix} C^4H^2O^{2IV} \\ H^2(SbO)'K \end{matrix}\right\} O^4 = \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} C^4H^2O^{2IV} \\ Sb'''K \end{matrix}\right\} O^4$$

рвотный камень. — вода. — высушенный рвотный камень.

Высушенный рвотный камень есть соль четырехметаллической винной кислоты, въ которой одинъ атомъ водорода замѣщенъ каліемъ, а остальные три атома водорода замѣщены металломъ трехатомнымъ.

4) Если оставить винную кислоту, въ продолженіе нѣкотораго времени, въ расплавленномъ состояніи, то изъ нея выдѣляется получастица воды, и образуется кислота двухвинная $\left.\begin{matrix} (C^4H^2O^{2IV})^2 \\ H^6 \end{matrix}\right\} O^7$.

При болѣе продолжительномъ дѣйствіи жара выдѣляется изъ винной кислоты цѣлая частица воды, и она превращается въ винный ангидритъ $C^4H^4O^5$.

Винный ангидритъ имѣетъ свойства кислоты, т. е. онъ можетъ вымѣнивать одинъ атомъ водорода на одинъ атомъ металла; такого рода соединенія получаются, если влить растворъ ангидрита въ растворы уксусныхъ солей извести, барита и стронціана.

Если смѣсь виннаго ангидрита съ избыткомъ мелкоистертаго глета нагрѣть до 150°, то выдѣляется одна частица воды и, чрезъ замѣщеніе H^2 однимъ атомомъ Pb, образуется соль.

Первый ангидритъ винной кислоты показываетъ, слѣдовательно, свойства двухатомной кислоты, что служитъ однимъ изъ доказательствъ въ пользу четырехатомности винной кислоты.

5) При сильномъ нагрѣваніи винная кислота разрушается; выдѣляются вода и угольный ангидритъ и образуются кислоты: пригорѣловиноградная $C^3H^4O^3$ и пригорѣловинная $C^5H^8O^4$:

$$C^4H^6O^6 = CO^2 + H^2O + C^3H^4O^3$$

винная кислота. угольный ангидритъ. вода. пригорѣловиноградная кислота.

$$2C^4H^6O^6 = 3CO^2 + 2H^2O + C^5H^8O^4$$

винная кислота. угольный ангидритъ. вода. пригорѣловинная кислота.

6) По настоящее время удалось добыть только средніе двухспиртные эѳиры и кислые односпиртные эѳиры винной кислоты, но теорія допускаетъ существованіе еще нѣсколькихъ видовъ этихъ тѣлъ.

7) При накаливаніи съ ѣдкимъ кали, винная кислота распадается въ каліевыя соли уксусной и щавелевой кислотъ:

$$C^4H^6O^6 = C^2H^2O^4 + C^2H^4O^2$$

винная кислота. щавелевая кислота. уксусная кислота.

8) При дѣйствіи смѣси дымящейся азотной кислоты и сѣрной кислоты винная кислота подвергается нитровому замѣщенію, превращаясь въ кислоту нитровинную. Нитровинная кислота, при температурѣ, не превышающей 30°, сама собою разлагается, образуя кислоту тартроновую $C^3H^4O^5$, гомологическую яблочной кислотѣ.

Гомовинная кислота $C^5H^8O^6$, добытая г. Кекуле изъ двубромопригорѣловинной кислоты, до сихъ поръ не была подвергнута внимательному изученію.

Лимонная кислота $C^6H^8O^7$. — Эта кислота обыкновенно извлекается изъ сока лимоновъ. Для этого оставляютъ сокъ на воздухѣ до появленія въ немъ броженія; потомъ сокъ фильтруютъ, для удѣленія слизистыхъ веществъ, и насыщаютъ его мѣломъ и известковымъ молокомъ, нагрѣвая жидкость во время этой операціи. Во время кипяченія осѣдаетъ средняя соль лимонной кислоты, которую промываютъ горячею водою (въ холодной она растворима), и разлагаютъ слабою сѣрною кислотою. Потомъ отдѣляютъ сѣрноизвестковую соль фильтраціею, и изъ раствора выкристаллизовываютъ лимонную кислоту. По настоящее время не удалось получить лимонную кислоту синтетическимъ путемъ.

Свойства. — 1) Лимонная кислота четырехатомна. Чтобы это доказать, просушиваютъ, на огнѣ, основную лимонномѣдную соль $\left.\begin{matrix}(C^6H^4O^{3IV})^2\\ H^2Cu^3\end{matrix}\right\} O^6,\ \left.\begin{matrix}Cu''\\ H^2\end{matrix}\right\} O^2 + aq$; тогда изъ этой соли выдѣлятся двѣ частицы воды, кромѣ воды кристаллизаціонной, и образуются двѣ частицы соли: $\left.\begin{matrix}(C^6H^4O^3)^{IV}\\ Cu^2\end{matrix}\right\} O^4$, въ которой Cu^2 занимаетъ мѣсто H^4.

2) Лимонная кислота трехосновна, т. е. она можетъ образовать, съ металлами щелочей, три ряда солей: соли среднія и триметаллическія $\left.\begin{matrix}C^6H^4O^3\\ HM'^3\end{matrix}\right\} O^4$, соли кислыя и двухметаллическія $\left.\begin{matrix}C^6H^4O^3\\ H.M^2H\end{matrix}\right\} O^4$, и, наконецъ, соли кислыя и однометаллическія $\left.\begin{matrix}C^6H^4O^3\\ H.M'H^2\end{matrix}\right\} O^4$. Этимъ рядамъ солей соотвѣтствуютъ три ряда эѳировъ.

3) При быстромъ нагрѣваніи лимонной кислоты до 170°, выдѣляется вода и остается аконитовая кислота:

$$\underset{\text{лимонная кислота.}}{\left.\begin{matrix}C^6H^4O^{3IV}\\ H^4\end{matrix}\right\} O^4} = \underset{\text{вода.}}{\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\} O} + \underset{\text{аконитовая кислота.}}{\left.\begin{matrix}C^6H^3O^{3'''}\\ H^3\end{matrix}\right\} O^3}$$

Аконитовая кислота не есть ангидритъ лимонной кислоты, потому что она трехосновна, между тѣмъ какъ лимонный ангидритъ можетъ быть только двухатоменъ. Эти обстоятельства заставляютъ допустить, что водородъ, необходимый для образованія выдѣляющейся воды, частью доставляется радикаломъ, частью же берется изъ типа.

4) При болѣе продолжительномъ дѣйствіи жара, начинаетъ разлагаться аконитовая кислота, выдѣляется углекислый газъ и перегоняется жидкость, которая содержитъ кислоты: итаконовую и цитраконовую:

$$\underset{\text{аконитовая кислота.}}{\left.\begin{matrix}C^6H^3O^{3'''}\\ H^3\end{matrix}\right\} O^3} = \underset{\text{угольный ангидритъ.}}{CO^2} + \underset{\text{итаконовая кислота.}}{\left.\begin{matrix}C^5H^4O^{2''}\\ H^2\end{matrix}\right\} O^2}$$

Цитраконовая кислота, заключающаяся въ дестиллатѣ, образуется изъ цитраконоваго ангидрита $C^5H^4O^3$, происходящаго отъ разложенія итаконовой кислоты при высокой температурѣ. Если растворить цитраконовый ангидритъ въ водѣ, то онъ снова соединяется съ одною частицею воды, но превращается не въ кислоту итаконовую, а въ кислоту цитраконовую, которая изомерна итаконовой.

Подъ вліяніемъ іодистаго водорода и азотной кислоты цитраконовая кислота превращается въ третій изомеръ, называемый мезаконовою кислотою.

5) При сплавленіи съ ѣдкимъ кали лимонная кислота превращается въ каліевыя соли кислотъ щавелевой и уксусной:

$$\underset{\text{лимонная кислота.}}{C^6H^8O^3} + \underset{\text{вода.}}{H^2O} = \underset{\text{щавелевая кислота.}}{C^2H^2O^4} + \underset{\text{уксусная кислота.}}{2C^2H^4O^2}$$

Пяти-атомныя кислоты.

Въ послѣднее время сдѣлано было открытіе двухъ кислотъ, которыя, по своему составу и основности, могутъ быть разсмотрѣны какъ продукты окисленія неизвѣстнаго пяти-атомнаго спирта. Эти кислоты суть: *апосорбиновая* ($C^5H^8O^7$) и *дезоксалевая* ($C^5H^6O^8$). Дезоксалевая кислота добыта была недавно г. Левигомъ (Lœwig), при дѣйствіи амальгамы натрія на сухой щавелевый эѳиръ. Можетъ быть и лимонная кислота, которая отнесена нами къ четырехатомнымъ, есть на самомъ дѣлѣ кислота пяти-атомная и выражается раціональною формулою $\left.\begin{matrix}C^6H^3O^{2v}\\H^5\end{matrix}\right\}O^6$. Вышеприведенные опыты г. Шиффа относительно *лимонной соли мѣди* $C^6H^4Cu^3O^7$, доказываютъ на самомъ дѣлѣ только, что атомность лимонной кислоты выше 3, но оказываются недостаточными, если бы пришлось установить, что атомность этой кислоты не выше четырехъ.

Допустивъ пяти-атомность лимонной кислоты, можно бы принять итаконовую кислоту за первый ангидритъ ея, такъ какъ атомность послѣдняго соединенія равна $3 = 5 - 2$.

Шести-атомныя кислоты.

Извѣстны три шести-атомныя кислоты: одна одноосновная — кислота маннитовая $C^6H^{12}O^7 = \left.\begin{matrix}C^6H^6O^{v}\\H^6\end{matrix}\right\}O^6$, и двѣ двухосновныя, изомерныя кислоты: *слизевая* и *сахарная* $C^6H^{10}O^8 = \left.\begin{matrix}C^6H^4O^{2vi}\\H^6\end{matrix}\right\}O^6$.

Манитовая кислота получена была г. Горупъ-Безанецомъ, при окисленіи маннита посредствомъ платиновой черни.

Сахарная кислота получается при дѣйствіи азотной кислоты на кристаллическій сахаръ и маннитъ. Слизевая кислота образуется при окисленіи азотною кислотою молочнаго сахара, камедей и дюльцита.

Шести-атомный характеръ сахарной кислоты можно считать несомнѣннымъ, съ тѣхъ поръ, какъ удалось добыть сахарносвинцовую соль, въ которой H^6 замѣщены Pb^3.

АМИДЫ.

Амиды находятся къ кислотамъ въ такомъ же отношеніи, какъ сложные аммоніаки къ спиртамъ. Они представляютъ собою тѣла, происходящія отъ аммоніакальнаго типа путемъ замѣщенія водорода кислотными радикалами. При изученіи амидовъ мы будемъ слѣдовать той же методѣ, которая была принята нами при изученіи сложныхъ аммоніаковъ, т. е. мы разберемъ, въ послѣдовательномъ порядкѣ, амиды, соотвѣтствующіе кислотамъ: одно, двухъ, трехатомнымъ и т. д.

Амидныя производныя одноатомныхъ кислотъ.

На одноатомныя кислоты можно смотрѣть, какъ на соединенія остатка HO съ одноатомными радикалами. Эти кислоты могутъ терять, при реакціяхъ, только одну частицу группы HO, и могутъ, вслѣдствіе этого, образовать одинъ только остатокъ, который всегда одноатоменъ.

Одноатомные кислотные радикалы могутъ замѣщать въ аммоніакѣ одинъ, два или три атома водорода и образовать амиды:

$$\text{первичный}\ \left.\begin{matrix}R\\H\\H\end{matrix}\right\}N,\ \text{вторичный}\ \left.\begin{matrix}R\\R\\H\end{matrix}\right\}N,\ \text{и третичный}\ \left.\begin{matrix}R\\R\\R\end{matrix}\right\}N.$$

Никогда не удается получить такія соединенія, которыя принадлежатъ къ типу аммонія и которыя содержатъ четыре атома кислотнаго радикала.

Добываніе первичныхъ амидовъ. Извѣстны четыре способа приготовленія этихъ тѣлъ:

1) Нагрѣваютъ аммоніакальную соль; тогда выдѣляется одна частица воды и образуется амидъ. При этой реакціи H^2 изъ аммонія соединяются съ типическимъ кислородомъ соли, образуя воду; остается, слѣдовательно, группа NH^2 и одноатомный радикалъ, который заступаетъ мѣсто третьяго атома водорода въ типѣ NH^3.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\NH^4\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\\H\end{matrix}\right\}N.$$

Уксусный аммоній. — Вода. — Ацетъ-амидъ.

2) Обрабатываютъ сложный эѳиръ крѣпкимъ аммоніакомъ; образуются: амидъ и спиртъ. Реакція эта иногда происходитъ при обыкновенной температурѣ, въ рѣдкихъ случаяхъ требуется нагрѣваніе.

$$\left.\begin{array}{r}C^7H^5O\\C^2H^5\end{array}\right\}O \;+\; \left.\begin{array}{r}H\\H\\H\end{array}\right\}N \;=\; \left.\begin{array}{r}C^2H^5\\H\end{array}\right\}O \;+\; \left.\begin{array}{r}C^7H^5O\\H\\H\end{array}\right\}N$$

бензойный этилъ. аммоніакъ. спиртъ. бензамидъ.

3) Дѣйствуютъ аммоніакальнымъ газомъ на хлорангидритъ кислоты; тогда образуется нашатырь и амидъ:

$$\left.\begin{array}{r}C^4H^7O\\Cl\end{array}\right\} \;+\; 2\left(\left.\begin{array}{r}H\\H\\H\end{array}\right\}N\right) \;=\; \left.\begin{array}{r}NH^4\\Cl\end{array}\right\} \;+\; \left.\begin{array}{r}C^4H^7O\\H\\H\end{array}\right\}N$$

хлористый бутирилъ. аммоніакъ. нашатырь. бутирамидъ.

4) Подвергаютъ кислотный ангидритъ дѣйствію аммоніака; получается амидъ и аммоніакальная соль.

$$\left.\begin{array}{r}C^5H^9O\\C^5H^9O\end{array}\right\}O \;+\; 2\left(\left.\begin{array}{r}H\\H\\H\end{array}\right\}N\right) \;=\; \left.\begin{array}{r}C^5H^9O\\NH^4\end{array}\right\}O \;+\; \left.\begin{array}{r}C^5H^9O\\H\\H\end{array}\right\}N$$

валеріановый ангидритъ. аммоніакъ. валеріановый аммоній. валерамидъ.

Замѣщая въ этихъ реакціяхъ обыкновенный аммоніакъ аммоніаками сложными, мы получимъ амиды, въ которыхъ другой атомъ, или даже остальные два атома водорода, замѣщены спиртными радикалами.

Нагрѣвая, напр., бензойный анилинъ, мы получимъ фенилбензамидъ или бензанилидъ:

$$\left.\begin{array}{r}C^7H^5O\\NH^3(C^6H^5)\end{array}\right\}O \;=\; \left.\begin{array}{r}H\\H\end{array}\right\}O \;+\; \left.\begin{array}{r}C^7H^5O\\C^6H^5\\H\end{array}\right\}N$$

бензойный анилинъ. вода. фенилбензамидъ.

Добываніе вторичныхъ и третичныхъ амидовъ.—Вторичные амиды удалось получить дѣйствуя кислотными хлорангидритами на первичные амиды. Вѣроятно удастся добыть третичные амиды, если обработать вторичные амиды тѣмъ же путемъ:

$$\left.\begin{array}{r}C^2H^3O\\H\\H\end{array}\right\}N \;+\; \left.\begin{array}{r}C^2H^3O\\Cl\end{array}\right\} \;=\; \left.\begin{array}{r}C^2H^3O\\C^2H^3O\\H\end{array}\right\}N \;+\; \left.\begin{array}{r}H\\Cl\end{array}\right\}$$

ацетъ-амидъ. хлористый ацетилъ. діацетъ-амидъ. хлористый водородъ.

$$\left.\begin{array}{r}C^2H^3O\\C^2H^3O\\H\end{array}\right\}N \;+\; \left.\begin{array}{r}C^2H^3O\\Cl\end{array}\right\} \;=\; \left.\begin{array}{r}C^2H^3O\\C^2H^3O\\C^2H^3O\end{array}\right\}N \;+\; \left.\begin{array}{r}H\\Cl\end{array}\right\}$$

діацетъ-амидъ. хлористый ацетилъ. тріацетъ-амидъ. хлористый водородъ.

Свойства. — Хорошо извѣстны свойства только первичныхъ амидовъ, изученіемъ которыхъ мы теперь займемся:

1) При нагрѣваніи смѣси амида съ водою, въ запаянной трубкѣ, до 200°, первичные амиды снова поглощаютъ одну частицу воды и превращаются въ аммоніакальную соль той кислоты, радикалъ которой они содержатъ:

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N + H^2O = \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ NH^4 \end{matrix}\right\} O$$

АЦЕТЪ-АМИДЪ. ВОДА. УКСУСНЫЙ АММОНІЙ.

Та же реакція происходитъ при нагрѣваніи амидовъ со щелочами или разведенными кислотами. Въ этомъ случаѣ мы, однако, получимъ не аммоніакальную соль кислоты, соотвѣтствующей амиду, но продуктъ ея разложенія. Если, напр., нагрѣть ацетамидъ съ сѣрною кислотою, то получимъ сѣрную соль аммонія и уксусную кислоту; при дѣйствіи на то же тѣло ѣдкаго кали, образуется уксусный калій и выдѣляется аммоніакальный газъ:

$$2\left(\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N\right) + 2\left(\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O\right) + \left.\begin{matrix} SO^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2 =$$

АЦЕТЪ-АМИДЪ. ВОДА. СѢРНАЯ КИСЛОТА.

$$= \left.\begin{matrix} SO^{2''} \\ (NH^4)^2 \end{matrix}\right\} O^2 + 2\left(\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ H \end{matrix}\right\} O\right)$$

СѢРНАЯ СОЛЬ АММОНІЯ. УКСУСНАЯ КИСЛОТА.

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ K \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$$

АЦЕТЪ-АМИДЪ. ѢДКОЕ КАЛИ. УКСУСНЫЙ КАЛІЙ. АММОНІАКЪ.

2) При сильномъ нагрѣваніи амидовъ, въ соприкосновеніи съ веществами, отличающимися сильнымъ сродствомъ къ водѣ, напр., съ фосфорнымъ ангидритомъ, выдѣляется изъ нихъ одна частица воды и образуются соединенія новаго порядка, обозначаемыя названіемъ нитрилей:

$$\left.\begin{matrix} C^5H^9O \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O + C^5H^9N$$

ВАЛЕРЪ-АМИДЪ. ВОДА. ВАЛЕРОНИТРИЛЪ.

Нитрили, будучи подвержены дѣйствію щелочей или слабыхъ кислотъ, поглощаютъ двѣ частицы воды и превращаются въ соотвѣтствующую аммоніакальную соль. Образовавшаяся аммоніакальная соль впрочемъ, разлагается щелочью или кислотою.

$$C^5H^9N + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^5H^9O\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

ВАЛЕРОНИТРИЛЪ. ѣДКОЕ КАЛИ. ВОДА. ВАЛЕРІАНОВЫЙ КАЛІЙ. АММОНІАКЪ.

Нитрилы способны поглощать водородъ, въ моментъ его выдѣленія, и образуютъ при этомъ аммоніачные производные спиртовъ, т. е. соотвѣтствующіе амины:

$$C^2H^3N + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

АЦЕТОНИТРИЛЪ. ВОДОРОДЪ. ЭТИЛАМИНЪ.

Нитрилъ данной кислоты по составу ничѣмъ не отличается отъ ціанангидрита спирта, стоящаго въ гомологическомъ ряду одною ступенью ниже. Такъ, напр., ацетонитрилъ C^2H^3N имѣетъ составъ совершенно одинаковый съ ціанистымъ метиломъ $\left.\begin{matrix}CH^3\\CN\end{matrix}\right\}$. Но тожественны ли эти тѣла? Очень вѣроятно, что въ ряду жирныхъ кислотъ они тожественны; но сомнительна тожественность ихъ для ряда ароматическаго. Г. Канницаро нашелъ, что ціанангидриты спиртовъ ароматическаго ряда даютъ, при нагрѣваніи съ ѣдкими щелочами, не кислоту, гомологическую тому спирту, отъ котораго они происходятъ, на тѣло, изомерное этой кислотѣ. Основываясь на этомъ явленіи, есть поводъ думать, что нитрилы и ціанангидриты спиртовъ ароматическаго ряда также представляютъ тѣла не тожественныя, но только изомерныя.

3) При дѣйствіи хлорангидритовъ кислотъ, первичные амиды, выдѣляя хлористый водородъ, превращаются во вторичные амиды; отъ дѣйствія спиртныхъ іодангидритовъ образуются: іодистый водородъ и смѣшанный аммоніакъ, содержащій радикалъ спиртный и радикалъ кислотный.

4) Азотистая кислота превращаетъ первичные амиды въ азотъ, воду и въ кислоту того радикала, который заключался въ амидѣ.

$$\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}NO\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^7H^5O\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

БЕНЗАМИДЪ. АЗОТИСТАЯ КИСЛОТА. АЗОТЪ. БЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА. ВОДА.

Амиды двухатомныхъ кислотъ.

Мы должны подвергнуть отдѣльному изученію амиды кислотъ двухатомныхъ и одноосновныхъ и амиды кислотъ двухатомныхъ и двухосновныхъ.

Амиды кислотъ двухатомныхъ и одноосновныхъ.

Изъ этихъ кислотъ могутъ образоваться амиды трехъ различныхъ классовъ:

1) Первичные, вторичные и третичные діамиды, происходящіе чрезъ замѣщеніе H, взятаго дважды, трижды или четыре раза, въ двойной частицѣ аммоніака, радикаломъ этихъ кислотъ.

2) Выдѣляя изъ кислотъ этой группы одну частицу HO, мы получимъ одноатомный остатокъ, который можетъ замѣщать собою одинъ, два или три H въ простомъ типѣ NH^3 и образовать первичные, вторичные и третичные моноамиды. Намъ, однако, извѣстно, что кислоты этой группы содержатъ одинъ атомъ кислотнаго водорода и одинъ атомъ спиртнаго; смотря, слѣдовательно, по тому, который изъ двухъ этихъ атомовъ водорода выдѣляется въ частицѣ HO, остатокъ можетъ быть кислымъ или среднимъ. Изъ этого слѣдуетъ, что амиды, заключающіе этотъ остатокъ, могутъ въ нѣкоторыхъ случаяхъ показывать свойства соединенія средняго, въ другихъ случаяхъ — соединенія кислаго.

Кислотамъ этой группы соотвѣтствуютъ, слѣдовательно, три класса амидовъ:

I. Первичные, вторичные и третичные діамиды.

II. Кислые первичные, вторичные и третичные моноамиды.

III. Средніе первичные, вторичные и третичные моноамиды, изомерные предъидущимъ соединеніямъ.

Типическій водородъ кислыхъ амидовъ можетъ быть замѣщенъ спиртными радикалами; тогда образуются сложные эѳиры, которые извѣстны подъ названіемъ аметановъ, если заключающійся въ нихъ радикалъ есть этилъ.

Діамиды изучаемыхъ нами кислотъ, но настоящее время, не извѣстны; вторичные и третичные средніе моноамиды ихъ также еще не добыты. Изслѣдованы только кислые амиды, первичные, вторичные и третичные, средніе первичные амиды и эѳиры кислыхъ амидовъ.

Первичные амиды (кислые). — Добываніе. — *Первый способъ.*— Амиды эти получаются, если подвергнуть однобромистыя или однохлористыя производныя одноатомныхъ кислотъ, того же ряда, дѣй-

ствію аммоніака. Кислый гликоль-амидъ, напр., получается при посредствѣ хлороуксусной кислоты и аммоніака, кислый оксибутиръ-амидъ — при дѣйствіи аммоніака на бромомасляную кислоту:

$$\left.\begin{matrix} C^2H^2ClO \\ H \end{matrix}\right\} O \quad + \quad 2NH^3 \quad = \quad \left.\begin{matrix} NH^4 \\ Cl \end{matrix}\right\} \quad + \quad \left.\begin{matrix} \left(\left.\begin{matrix} C^2H^2O \\ H^+ \end{matrix}\right\} O\right)' \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$$

хлороуксусная кислота. — аммоніакъ. — хлористый аммоній. — кислый гликоль-амидъ.

Второй способъ. — Эти амиды могутъ быть также добыты при дѣйствіи хлористаго водорода на смѣсь алдегидъ-аммоніака съ синильною кислотою. Способъ этотъ примѣнимъ только къ ряду жирныхъ кислотъ, т. е. къ тому ряду, алдегиды котораго прямо соединяются съ аммоніакомъ. При этой реакціи получаютъ амидъ кислоты, стоящей въ ряду однимъ мѣстомъ выше, чѣмъ алдегидъ, введенный въ реакцію. Работая, напр., съ обыкновеннымъ алдегидомъ C^2H^4O, который принадлежитъ къ ряду, основный углеродистый водородъ котораго есть водородистый этилъ C^2H^6, мы получимъ кислый лактамидъ, который принадлежитъ къ ряду, въ основаніи котораго лежитъ углеродистый водородъ, называемый водородистымъ пропиломъ C^3H^8 (слѣдующій высшій гомологъ водородистаго этила):

$$C^2H^4O \quad + \quad CNH \quad + \quad H^2O \quad = \quad C^3H^7NO^2$$

алдегидъ. — синеродистый водородъ. — вода. — кислый лактамидъ.

Третій способъ. — Амиды кислотъ ароматическаго порядка могутъ быть добыты изъ нитро-производныхъ одноатомныхъ кислотъ, при разложеніи ихъ сѣрнистымъ водородомъ. Эти продукты нитроваго замѣщенія получаются при дѣйствіи дымящейся азотной кислоты на одноатомныя кислоты:

$$\left.\begin{matrix} C^7H^5O \\ H \end{matrix}\right\} O \quad + \quad NHO^3 \quad = \quad \left.\begin{matrix} C^7H^4(NO^2)O \\ H \end{matrix}\right\} O \quad + \quad \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O$$

бензойная кислота. — азотная кислота. — нитробензойная кислота. — вода.

$$2\left(\left.\begin{matrix} C^7H^4(NO^2)O \\ H \end{matrix}\right\} O\right) \quad + \quad 6\left(\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} S\right) \quad + \quad \left(\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O\right) \quad =$$

нитробензойная кислота. — сѣрнистый водородъ. — вода.

$$= \quad 3\left(\left.\begin{matrix} S \\ S \end{matrix}\right\}\right) \quad + \quad 4\left(\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O\right) \quad + \quad 2\left[\left.\begin{matrix} \left(\left.\begin{matrix} C^7H^4O \\ H \end{matrix}\right\} O\right)' \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N\right]$$

сѣра. — вода. — кислый оксибензамидъ.

Четвертый способъ. — Кислый гликоль-амидъ получается при соединенiи съ водою нѣкоторыхъ тѣлъ, встрѣчающихся въ изверженiяхъ животныхъ. Эти тѣла принадлежатъ къ смѣшаннымъ амидамъ, содержащимъ, кромѣ радикала $C^2H^3O^2$, еще радикалъ другой кислоты. Они, при дѣйствiи разведенныхъ кислотъ и щелочей, распадаются на кислоту и на кислый гликолевый амидъ:

$$\left.\begin{matrix} \left(\begin{matrix} C^2H^2O \\ H \end{matrix}\right\} O \Bigg)' \\ C^7H^5O \\ H \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} \left(\begin{matrix} C^2H^2O \\ H \end{matrix}\right\} O \Bigg) \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} C^7H^5O \\ H \end{matrix}\right\} O$$

гиппуровая кислота. вода. кислый гликоль-амидъ. бензойная кислота.

Свойства. — 1) Моноамиды этой группы, при нѣкоторыхъ условiяхъ, имѣютъ отправленiе кислотъ, при другихъ — отправленiе основанiй. При дѣйствiи на основанiя замѣщается одинъ атомъ водорода металломъ и получается соль; при дѣйствiи на кислоты они вступаютъ съ ними въ непосредственное соединенiе, на манеръ аммонiака, образуя также соли, легко соединяющiяся съ другими солями.

$$C^2H^5NO^2 + \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O = C^2H^4KNO^2 + H^2O$$

гликоколь. ѣдкое кали. калiевая соль гликоль-амида. вода.

$$C^2H^5NO^2 + HCl = C^2H^5NO^2,HCl$$

гликоколь. хлористый водородъ. хлористоводородный гликоколь.

2) Серебряныя соли этихъ амидовъ даютъ, при дѣйствiи на нихъ хлорангидрита кислоты, хлористое серебро и второй амидъ, происходящiй чрезъ замѣщенiе другаго атома водорода кислотнымъ радикаломъ

$$\left.\begin{matrix} \left(\begin{matrix} C^2H^2O \\ Ag \end{matrix}\right\} O \Bigg)' \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} C^7H^5O \\ Cl \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} Ag \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} \left(\begin{matrix} C^2H^2O \\ H \end{matrix}\right\} O \Bigg)' \\ C^7H^5O \\ H \end{matrix}\right\} N$$

серебряная соль гликоль-амида. хлористый бензоилъ. хлористое серебро. гиппуровая кислота.

Всѣ продукты животнаго царства, которые, при дѣйствiи на нихъ ѣдкихъ щелочей, даютъ гликоколь, имѣютъ составъ, аналогичный гиппуровой кислотѣ.

3) Амиды этого класса, подъ влiянiемъ щелочей, никогда не превращаются въ щелочныя соли соотвѣтствующихъ кислотъ и аммонiакальный газъ, потому что въ такомъ случаѣ должна бы образоваться двуметаллическая соль, какъ видно изъ уравненiя:

$$C^2H^5NO^2 + 2\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\Big\}O\right) = C^2H^2K^2O^3 + H^2O + NH^3$$

ГЛИКОКОЛЬ. ѢДКОЕ КАЛИ. ДВУКАЛІЕВАЯ СОЛЬ ГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ. ВОДА. АММОНІАКЪ.

Образованія такой соли произойти не можетъ, потому что амиды эти происходятъ отъ кислотъ одноосновныхъ.

4) При дѣйствіи азотистой кислоты на амиды этого класса происходитъ выдѣленіе азота и воды и образуется кислота, соотвѣтствующая амиду.

$$\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}C^2H^2O\\H\end{matrix}\Big\}O\right)'\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}NO\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^2O''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right\}$$

ГЛИКОКОЛЬ. АЗОТИСТАЯ КИСЛОТА. ГЛИКОЛЕВАЯ КИСЛОТА. ВОДА. АЗОТЪ.

5) Дѣйствіе веществъ, отнимающихъ воду, на эти амиды еще не изслѣдовано; весьма, однако, вѣроятно, что тѣла эти, при выдѣленіи изъ нихъ одной частицы воды, превратятся въ такое производное аммоніакальнаго типа, въ которомъ H^2 замѣщены радикаломъ двухатомной кислоты. Такого рода производныя существуютъ въ другихъ рядахъ и извѣстны подъ названіемъ имидовъ.

Вторичные и третичные моноамиды, имѣющіе свойства кислотъ.—Тѣла, принадлежащія къ этому отдѣлу, слишкомъ мало изслѣдованы; извѣстно только, изъ наблюденій г. Гейнца, что они образуются, вмѣстѣ съ первичными моноамидами, при производствѣ послѣднихъ по первому способу. Число атомовъ основнаго водорода, заключающагося въ этихъ амидахъ, равно числу сложныхъ радикаловъ, введенныхъ въ частицу; вторичные амиды кислотъ этой группы представляютъ, слѣдовательно, тѣла двухосновныя, а третичные амиды—тѣла трехосновныя.

Способъ образованія этихъ соединеній видѣнъ изъ слѣдующихъ уравненій:

$$2(C^2H^3ClO^2) + 3NH^2 = 2(NH^4Cl) + \left.\begin{matrix}\left[\begin{matrix}C^2H^2O''\\H\end{matrix}\Big\}O\right]'\\\left[\begin{matrix}C^2H^2O''\\H\end{matrix}\Big\}O\right]'\\H\end{matrix}\right\}N$$

ХЛОРОУКСУСНАЯ КИСЛОТА. АММОНІАКЪ. ХЛОРИСТЫЙ АММОНІЙ. ДВУГЛИКОЛЬАМИНОВАЯ КИСЛОТА.

$$3C^2H^3ClO^3 + 4NH^3 = 3NH^4Cl + \left.\begin{array}{l}\left[\left.\begin{array}{r}C^2H^2O''\\ H'\end{array}\right\}O\right]'\\ \left[\left.\begin{array}{r}C^2H^2O''\\ H'\end{array}\right\}O\right]'\\ \left[\left.\begin{array}{r}C^2H^2O''\\ H'\end{array}\right\}O\right]'\end{array}\right\}N$$

Хлороуксусная кислота.	Аммоніакъ.	Хлористый аммоній.	Тригликольаминовая кислота.

Чтобы придать тѣламъ этой групы приличное названіе, прибавляютъ къ названію соотвѣтствующей двухатомной кислоты окончаніе аминовая. Степень амида обозначается числительнымъ: одно, двухъ и трехъ, которыя ставятся передъ названіемъ.

Основываясь на этихъ правилахъ, должно дать тремъ кислымъ амидамъ гликолевой кислоты слѣдующія три названія: кислота гликольаминовая (или одногликольаминовая), кислота двугликольаминовая, кислота тригликольаминовая.

Амидъ, соотвѣтствующій молочной кислотѣ, называется, слѣдовательно, кислотою молочноаминовою (лактаминовою) и т. д.

Въ настоящее время извѣстны слѣдующія тѣла, принадлежащія къ этой групѣ:

1) Изъ ряда кислотъ $C^nH^{2n}O^3$:

Гликольаминовая кислота (гликоколь, клеевой сахаръ). . . . .

$$\left.\begin{array}{l}\left[\left.\begin{array}{r}C^2H^2O''\\ H'\end{array}\right\}O\right]'\\ \quad H\\ \quad H\end{array}\right\}N$$

Двугликольаминовая кислота. . . . . .

$$\left.\begin{array}{l}\left[\left.\begin{array}{r}C^2H^2O''\\ H'\end{array}\right\}O\right]'\\ \left[\left.\begin{array}{r}C^2H^2O''\\ H'\end{array}\right\}O\right]'\\ \quad H\end{array}\right\}N$$

Тригликольаминовая кислота . . . . .

$$\left.\begin{array}{l}\left[\left.\begin{array}{r}C^2H^2O''\\ H'\end{array}\right\}O\right]'\\ \left[\left.\begin{array}{r}C^2H^2O''\\ H'\end{array}\right\}O\right]'\\ \left[\left.\begin{array}{r}C^2H^2O''\\ H'\end{array}\right\}O\right]'\end{array}\right\}N$$

Лактаминовая кислота (Аланинъ) . . . .

$$\left.\begin{array}{l}\left[\left.\begin{array}{r}C^3H^4O''\\ H'\end{array}\right\}O\right]'\\ \quad H\\ \quad H\end{array}\right\}N$$

Оксибутираминовая кислота . . . . . . $\left.\begin{matrix}\left[\begin{matrix}C^4H^6O'' \\ H\text{-}\end{matrix}\right\}O\right]' \\ H \\ H\end{matrix}\right\}N$

Оксикапраминовая кислота (лейцинъ). . . $\left.\begin{matrix}\left[\begin{matrix}C^6H^{10}O'' \\ H\text{-}\end{matrix}\right\}O\right]' \\ H \\ H\end{matrix}\right\}N$

2) Изъ ряда кислотъ $C^nH^{2n-8}O^3$:

Оксибензаминовая кислота (бензаминовая кислота) . . . . $\left.\begin{matrix}\left[\begin{matrix}C^7H^4O'' \\ H\end{matrix}\right\}O\right]' \\ H \\ H\end{matrix}\right\}N$

Гликольаминовая кислота (гликоколь) называется также клеевымъ сахаромъ, потому что она имѣетъ сладкій вкусъ и можетъ быть получена при дѣйствіи ѣдкаго кали или сѣрной кислоты на желатину. Лейцинъ былъ добытъ г. Лимприхтомъ изъ валеріановаго алдегида; онъ встрѣчается въ довольно большомъ количествѣ въ печени, селезенкѣ, pancreas, thymus и другихъ железахъ.

Средніе моноамиды весьма мало изслѣдованы. Извѣстенъ одинъ только лактамидъ, получаемый при дѣйствіи молочнаго ангидрита на аммоніакъ:

$$C^3H^4O''O + NH^3 = \left.\begin{matrix}\left[\begin{matrix}C^3H^4O'' \\ H\text{-}\end{matrix}\right\}O\right]' \\ H \\ H\end{matrix}\right\}N$$

молочный ангидритъ. аммоніакъ. средній лактамидъ.

Лактамидъ разлагается, при дѣйствіи на него ѣдкихъ щелочей, на молочнокаліевую соль и аммоніакъ:

$$C^3H^7NO^2 + KHO = C^3H^5KO^3 + NH^3$$

средній лактамидъ. ѣдкое кали. молочнокаліевая соль. аммоніакъ.

Азотистая кислота превращаетъ его, безъ сомнѣнія, въ молочную кислоту, азотъ и воду:

$$C^3H^7NO^2 + NHO^2 = H^2O + N^2 + C^3H^6O^3$$

лактамидъ. азотистая кислота. вода. азотъ. молочная кислота.

Не извѣстно, какъ дѣйствуютъ на лактамидъ вещества, отнимающія воду; очень можетъ быть, что при этомъ отдѣляется H^2O и образуется средній амидъ, согласно уравненію:

$$\left.\begin{matrix}\left[\begin{matrix}C^3H^4O \\ H\text{-}\end{matrix}\right\}O\right]' \\ H^2\end{matrix}\right\}N = H^2O + \left.\begin{matrix}C^3H^4O'' \\ H\text{-}\end{matrix}\right\}N$$

лактамидъ. вода. лактимидъ.

Эѳиры кислыхъ амидовъ. — Они получаются:

1) При дѣйствіи спиртнаго раствора аммоніака на діэтиловые эѳиры кислотъ:

$$\left.\begin{matrix}C^3H^4O''\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}O^2 \quad + \quad NH^3 \quad = \quad \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O \quad + \quad \left.\begin{matrix}\left[\left.\begin{matrix}C^3H^4O''\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O\right]\\H^2\end{matrix}\right\}N$$

діэтиловый эѳиръ молочной кислоты. аммоніакъ. спиртъ. лактаметанъ.

2) При дѣйствіи первичныхъ аминовъ на ангидриты кислотъ:

$$C^3H^4O'',O \quad + \quad \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}N \quad = \quad \left.\begin{matrix}\left[\left.\begin{matrix}C^3H^4O''\\H\end{matrix}\right\}O\right]\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}N$$

молочный ангидритъ. этилъ-аминъ. молочноэтиловый амидъ.

3) При дѣйствіи первичныхъ моноаминовъ на хлористое или бромистое производное одноатомной кислоты:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^2ClO\\H\end{matrix}\right\}O \quad + \quad 2\left(\left.\begin{matrix}CH^3\\H\\H\end{matrix}\right\}N\right) \quad = \quad \left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}C^2H^2O''\\H\end{matrix}\right\}O\right)\\CH^3\\H\end{matrix}\right\}N$$

хлороуксусная кислота. метилъ-аминъ. метилогликолевый амидъ.

Свойства. — Соединенія, принадлежащія къ тому же ряду, но добытыя различными способами, хотя и имѣютъ одинаковую эмпирическую формулу, но они не тожественны. Положительно извѣстно, что соединенія, полученныя по первому способу, различны отъ соединеній, добытыхъ по второму способу.

Лактаметанъ, напр., образующійся при дѣйствіи аммоніака на двухспиртные эѳиры, *разлагается*, отъ дѣйствія щелочей, на молочный этилъ и аммоніакъ, между тѣмъ, какъ молочноэтиловый амидъ, добытый при дѣйствіи этилъ-амина на молочный ангидритъ, разлагается, при тѣхъ же условіяхъ, на этилъ-аминъ и соль молочной кислоты. Изомерія, замѣчаемая въ двухъ этихъ тѣлахъ, можетъ быть выражена въ раціональныхъ формулахъ, если допустимъ, что въ лактаметанѣ этилъ замѣщаетъ собою типическій водородъ въ остаткѣ молочной кислоты, между тѣмъ, какъ въ молочно этиловомъ амидѣ этилъ прямо замѣщаетъ собою водородъ аммоніака.

Принявъ эти раціональныя формулы, мы легко поймемъ выше приведенныя реакціи, какъ видно изъ уравненій:

$$\left.\begin{matrix}\left[\left.\begin{matrix}C^3H^4O''\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O\right]\\H\\H\end{matrix}\right\}N \quad + \quad \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O \quad = \quad \left.\begin{matrix}C^3H^4O''\\C^2H^5\\K\end{matrix}\right\}O^2 \quad + \quad \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

лактаметанъ. ѣдкое кали. молочноэтиловый калій. аммоніакъ.

$$\left.\begin{matrix}\left[\left.\begin{matrix}C^3H^4O'' \\ H\end{matrix}\right\}O\right]' \\ C^2H^5 \\ H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}K \\ H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^3H^4O'' \\ H \\ K\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^2H^5 \\ H \\ H\end{matrix}\right\}N$$

молочно-этиловый амидъ. ѣдкое кали. молочный калій. этилъ-аминъ.

Что относится до тѣлъ, получаемыхъ по третьему способу, то есть основаніе предположить, что они тожественны съ соединеніями, получаемыми по второму способу; но вопросъ этотъ въ настоящее время окончательно рѣшить невозможно. Извѣстно, однако, что метиловый гликоль-амидъ, при нагрѣваніи со щелочью, выдѣляетъ этилъ-аминъ, точно такъ, какъ молочный этилъ-амидъ. Эта аналогія въ реакціяхъ говоритъ въ пользу тожественности продуктовъ, добываемыхъ по двумъ послѣднимъ способамъ.

Метиловый гликоль-амидъ изомеренъ лактамиду. Раньше изученія свойствъ этого соединенія замѣчено было образованіе его при распаденіи креатина, почему придали ему названіе саркосина.

$$C^4H^4N^3O^2 + H^2O = CH^4N^2O + C^3H^7NO^2.$$

креатинъ. вода. мочевина. саркосинъ.

Амиды кислотъ двухатомныхъ и двухосновныхъ.

Двухатомный радикалъ этихъ кислотъ можетъ замѣщать собою два, четыре или шесть атомовъ водорода въ двойномъ типѣ аммоніака; сверхъ того, онъ можетъ замѣщать два атома водорода въ простомъ аммоніакальномъ типѣ. Изъ этихъ реакцій могутъ образоваться первичные, вторичные и третичные діамиды и моноамиды, содержащіе двухатомный радикалъ. Послѣднія изъ этихъ тѣлъ называются имидами.

Съ другой стороны, двухатомная кислота можетъ превратиться въ одноатомный остатокъ, потерявъ группу HO, а остатокъ, образовавшійся этимъ путемъ, можетъ замѣщать собою H, или H^2, или H^3 въ простомъ типѣ аммоніака, образуя первичные, вторичные и третичные моноамиды.

Моноамиды. — Въ кислотахъ двухатомныхъ и двухосновныхъ оба атома типическаго водорода имѣютъ явственно основныя свойства. Которую изъ двухъ группъ HO мы ни выдѣляли бы, все-таки остатокъ будетъ еще имѣть кислотный характеръ. Замѣщая, слѣдовательно, въ типѣ аммоніака водородъ одноатомными остатками этихъ кислотъ, мы можемъ получить только одинъ рядъ амидовъ, между тѣмъ, какъ соединеній изомерныхъ въ этой группѣ быть не можетъ.

Извѣстны только первичные амиды этого порядка.

Добываніе. — *Первый способъ*. — Амиды этихъ кислотъ получаются при осторожной перегонкѣ аммоніакальной соли:

$$\left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\ NH^4\\ H\end{matrix}\right\}O^2 = H^2O + \left.\begin{matrix}\left[\left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\ H\end{matrix}\right\}O\right]'\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N$$

кислая щавелево-аммоніачная соль. вода. оксаминовая кислота.

Второй способъ. — Амиды этого порядка могутъ быть добыты изъ діамидовъ, при обрабатываніи ихъ такимъ количествомъ ѣдкаго кали, которое недостаточно для полнаго разложенія ихъ:

$$\left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\ H^2\\ H^2\end{matrix}\right\}N^2 + \left.\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\ K\end{matrix}\right\}O\right)'\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N$$

оксамидъ. ѣдкое кали. аммоніакъ. оксаминовый калій.

Третій способъ. — Кипятятъ имидъ съ водою:

$$\left.\begin{matrix}C^4H^4O^{2''}\\ Ag\end{matrix}\right\}N^2 + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}C^4H^4O^{2''}\\ Ag\end{matrix}\right\}O\right)'\\ H^2\end{matrix}\right\}N$$

сукцинъ-имидъ серебряный, вода. сукцинъ-аминовое серебро.

Свойства. — 1) Моноамиды этого класса имѣютъ отправленія одноатомныхъ кислотъ.

2) Они, по составу, отличаются отъ кислыхъ аммоніакальныхъ солей соотвѣтствующихъ кислотъ только недостаткомъ одной частицы воды, которую они могутъ принять, въ нѣкоторыхъ случаяхъ, превращаясь въ эти соли:

$$\left.\begin{matrix}\left[\left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\ H\end{matrix}\right\}O\right]'\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\ (NH^4)\\ H\end{matrix}\right\}O^2$$

оксаминовая кислота. вода. кислая щавелево-аммiачная соль.

Если реакція присоединенія воды производится чрезъ посредство кислоты или щелочи, то получается не аммоніакальная соль, а продуктъ ея разложенія.

3) Тѣла, сильно поглощающія воду, напр., фосфорный ангидритъ, превращаютъ эти амиды въ тѣла другаго порядка, называемыя имидами.

$$\left.\begin{matrix}\left[\left.\begin{matrix}C^4H^4O^{2''}\\ H\end{matrix}\right\}O\right]'\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^4H^4O^{2''}\\ H\end{matrix}\right\}N$$

сукцинаминовая кислота. вода. сукцинъ-имидъ.

4) При дѣйствіи азотистой кислоты на растворъ амидовъ выдѣляется азотъ и одна частица воды, и образуется кислота, составныя части которой входили въ составъ амида:

$$\left.\begin{matrix}\left[\begin{matrix}C^2O^{2\prime\prime}\\H\end{matrix}\right\}O\right]\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}NO\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right| + \left.\begin{matrix}C^2O^{2\prime\prime}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$$

ОКСАМИНОВАЯ КИСЛОТА. АЗОТИСТАЯ КИСЛОТА. ВОДА. АЗОТЪ. ЩАВЕЛЕВАЯ КИСЛОТА.

Изъ амидовъ этого класса особенно замѣчательны: кислота оксаминовая и кислота сукцинаминовая.

Діамиды. — По настоящее время удалось добыть только первичные діамиды:

Добываніе. — *Первый способъ.* — Среднюю соль аммонія подвергаютъ осторожной перегонкѣ:

$$\left.\begin{matrix}C^2O^{2\prime\prime}\\(NH^4)^2\end{matrix}\right\}O^2 = 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}C^2O^{2\prime\prime}\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}N^2$$

СРЕДНЯЯ ЩАВЕЛЕВО-АММОНІАЧНАЯ СОЛЬ. ВОДА. ОКСАМИДЪ.

Второй способъ. — Обрабатываютъ средній эѳиръ аммоніакальнымъ растворомъ; образуются: діамидъ и спиртъ:

$$\left.\begin{matrix}C^4H^4O^{2\prime\prime}\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}O^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N\right) = \left.\begin{matrix}C^4H^4O^{2\prime\prime}\\H^2\\H\end{matrix}\right\}N^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

ЯНТАРНЫЙ ЭѲИРЪ. АММОНІАКЪ. СУКЦИНЪ-АМИДЪ. СПИРТЪ.

Третій способъ. — Дѣйствуютъ на сухой аммоніакальный газъ хлороангидритомъ кислоты:

$$\left.\begin{matrix}R''\\Cl^2\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}NH^4\\Cl\end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix}R''\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}N^2$$

ХЛОРАНГИДРИТЪ ДВУХАТОМНЫЙ. АММОНІАКЪ. ХЛОРИСТЫЙ АММОНІЙ. ДІАМИДЪ.

Эти три способа аналогичны тремъ первымъ изъ описанныхъ нами способовъ добыванія первичныхъ амидовъ одноатомныхъ кислотъ.

Четвертый способъ. — При дѣйствіи аммоніака на имиды:

$$\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}R''\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}N^2$$

ИМИДЪ. АММОНІАКЪ. ДІАМИДЪ.

Свойства. — 1) Эти амиды поглощаютъ воду, превращаясь въ среднія аммоніакальныя соли:

$$\left.\begin{matrix}C^2O^{2\prime\prime}\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}N^2 + 2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\Big) = \left.\begin{matrix}C^2O^{2\prime\prime}\\(NH^4)^2\end{matrix}\right\}O^2$$

ОКСАМИДЪ. ВОДА. СРЕДНЯЯ ЩАВЕЛЕВО-АММОНІЕВАЯ СОЛЬ.

Если реакцію присоединенія воды произвести при посредствѣ кислоты *или* щелочи, то получаются продукты разложенія аммоніакальныхъ солей.

2) При дѣйствіи такого количества щелочи, которое недостаточно для полнаго ихъ разложенія, выдѣляется аммоніакальный, газъ и образуется щелочная соль соотвѣтствующей аминовой кислоты:

$$\left.\begin{matrix}C^2O^{2\prime\prime}\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}N^2 + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}\left[\left.\begin{matrix}C^2O^{2\prime\prime}\\K\end{matrix}\right\}O\right]^{\prime}\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

ОКСАМИДЪ. ѢДКОЕ КАЛИ. ОКСАМИНОВЫЙ КАЛІЙ. АММОНІАКЪ.

3) Весьма вѣроятно, что амиды эти, при вліяніи веществъ, сильно поглощающихъ воду, выдѣлятъ двѣ частицы воды и превратятся въ нитрили, тожественные или изомерные ціанангидритамъ гликолей, стоящихъ въ гомологическомъ ряду двумя членами ниже. Мы, впрочемъ, уже видѣли, что при дѣйствіи щелочей на ціанангидриты гликолей, получаются кислоты двухатомныя и двухосновныя, принадлежащія къ рядамъ, стоящимъ двумя ступенями выше, чѣмъ гликоли, синеродистыя производныя которыхъ введены въ реакцію.

4) При нагрѣваніи діамиды распадаются на аммоніакальный газъ и на имиды.

$$\left.\begin{matrix}C^4H^4O^{2\prime\prime}\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}N^2 = \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C^4H^4O^{2\prime\prime}\\H\end{matrix}\right\}N$$

СУКЦИНЪ-АМИДЪ. АММОНІАКЪ. СУКЦИНЪ-ИМИДЪ.

5) При дѣйствіи азотистой кислоты возстановляется соотвѣтствующая кислота и выдѣляются азотъ и вода:

$$\left.\begin{matrix}C^4H^4O^{2\prime\prime}\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}N^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}NO\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}C^4H^4O^{2\prime\prime}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right\}\right) + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

СУКЦИНЪ-АМИДЪ. АЗОТИСТАЯ КИСЛОТА. ЯНТАРНАЯ КИСЛОТА. АЗОТЪ. ВОДА.

Имиды. — Добываніе. — *Первый способъ*. — Имиды получаются при разложеніи діамидовъ, дѣйствіемъ высокой температуры (см. выше).

Второй способъ. — Они также получаются при выдѣленіи элементовъ воды изъ кислыхъ амидовъ:

$$\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}R'' \\ H\end{matrix}\right\} O\right)' \\ H^2\end{matrix}\right\} N = H^2O + \left.\begin{matrix}R'' \\ H\end{matrix}\right\} N$$

кислый амидъ. вода. имидъ.

Третій способъ. — Имиды получаются при дѣйствіи аммоніака на ангидритъ кислоты двухатомной и двухосновной:

$$C^4H^4O^2,O + NH^3 = \left.\begin{matrix}C^4H^4O^{2''} \\ H\end{matrix}\right\} N + H^2O$$

янтарный ангидритъ. аммоніакъ. сукцинъ-имидъ. вода.

Свойства. — 1) Имиды имѣютъ отправленія одноосновныхъ кислотъ.

2) Поглотивъ воду, имиды превращаются въ тѣ же тѣла, которыя образуются, путемъ поглощенія воды, изъ амидовъ. Имиды для этого превращенія должны, впрочемъ, принять вдвое болѣе воды, чѣмъ амиды:

$$\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}R'' \\ H\end{matrix}\right\} O\right)' \\ H^2\end{matrix}\right\} N + H^2O = \left.\begin{matrix}R'' \\ NH^4 \\ H\end{matrix}\right\} O^2$$

кислый амидъ. вода. кислая соль аммонія.

$$\left.\begin{matrix}R'' \\ H\end{matrix}\right\} N + 2H^2O = \left.\begin{matrix}R'' \\ NH^4 \\ H\end{matrix}\right\} O^2$$

имидъ. вода. кислая соль аммонія.

3) При надлежащихъ условіяхъ, имиды, вѣроятно, поглотятъ аммоніакальный газъ и превратятся въ діамиды:

$$\left.\begin{matrix}R'' \\ H\end{matrix}\right\} N + NH^3 = \left.\begin{matrix}R'' \\ H^2 \\ H^2\end{matrix}\right\} N^2$$

имидъ. аммоніакъ. діамидъ.

Діамиды, содержащіе спиртные радикалы. — Если въ производствѣ діамидовъ замѣнить обыкновенный аммоніакъ сложнымъ, то получимъ амиды, содержащіе спиртные радикалы:

$$\left.\begin{matrix}C^2O^2 \\ (C^2H^5)^2\end{matrix}\right\} O^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5 \\ H \\ H\end{matrix}\right\} N\right) = \left.\begin{matrix}C^2O^2 \\ (C^2H^5)^2 \\ H^2\end{matrix}\right\} N^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5 \\ H\end{matrix}\right\} O\right)$$

щавелевый эѳиръ. этилъ-аминъ. діэтиловый оксамидъ. спиртъ.

Замѣняя, равнымъ образомъ, аммоніакъ, въ производствѣ кислыхъ моноамидовъ, первичными моноаминами, мы получимъ кислые моноамиды, содержащіе спиртные радикалы:

$$\left.\begin{matrix}R'' \\ (C^2H^5)H^3N \\ H\end{matrix}\right\}O^2 - H^2O = \left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}R'' \\ H\end{matrix}\Big\}O\right)' \\ C^2H^5 \\ H\end{matrix}\right\}N$$

кислая соль этиламмонія. вода. кислый одноэтиловый моноамидъ.

Тѣла такого же состава, но среднія, получаются при дѣйствіи сухаго аммоніакальнаго газа на двухспиртный эѳиръ:

$$\left.\begin{matrix}C^2O^{2''} \\ (C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}O^2 + NH^3 = \left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}C^2O^{2''} \\ C^2H^5\end{matrix}\Big\}O\right) \\ H \\ H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C^2H^5 \\ H\end{matrix}\right\}O$$

щавелевый этилъ. аммоніакъ. оксаметанъ. спиртъ.

Послѣднія тѣла распадаются, подъ вліяніемъ щелочей, на щелочныя соли, аммоніакъ и спиртъ:

$$\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}C^2O^{2''} \\ C^2H^5\end{matrix}\Big\}O\right)' \\ H \\ H\end{matrix}\right\}N + 2\left(\begin{matrix}K \\ H\end{matrix}\Big\}O\right) = \left.\begin{matrix}C^2O^{2''} \\ K^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^2H^5 \\ H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H \\ H \\ H\end{matrix}\right\}N$$

оксаметанъ. ѣдкое кали. щавелевый калій. спиртъ. аммоніакъ.

Изомеры же ихъ, добытые при помощи сложныхъ аммоніаковъ, даютъ, подъ вліяніемъ ѣдкихъ щелочей, сложный аммоніакъ, воду и щелочную соль.

$$\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}R'' \\ H\end{matrix}\Big\}O\right)' \\ C^2H^5 \\ H\end{matrix}\right\}N + 2\left(\begin{matrix}K \\ H\end{matrix}\Big\}O\right) = \left.\begin{matrix}R'' \\ K^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^2H^5 \\ H \\ H\end{matrix}\right\}N,$$

кислый одноэтиловый моноамидъ. ѣдкое кали. средняя соль калія. вода. этилъ-аминъ.

Принятыя нами раціональныя формулы этихъ изомеровъ хорошо объясняютъ различіе въ свойствахъ ихъ. Онѣ показываютъ, что въ однихъ изъ этихъ соединеній спиртный радикалъ замѣщаетъ типическій водородъ кислотнаго остатка $\left.\begin{matrix}R'' \\ H\end{matrix}\right\}O$, который вслѣдствіе этого превращается въ тѣло съ характеромъ нейтральнымъ, между тѣмъ какъ въ другихъ соединеніяхъ спиртный радикалъ занимаетъ мѣсто атома водорода въ аммоніакѣ.

Тѣ изъ этихъ тѣлъ, которыя содержатъ радикалъ-этилъ на мѣсто типическаго водорода кислотнаго остатка, извѣстны подъ названіемъ аметановъ.

Амиды кислотъ, атомность которыхъ выше двухъ.

Послѣдовательнымъ выдѣленіемъ группы HO изъ кислотъ трехатомныхъ, могутъ образоваться остатки одно-, двух- и трехатомные. Эти остатки могутъ замѣщать собою водородъ въ типахъ:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N,\qquad \left.\begin{matrix}H^2\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}N^2,\qquad \left.\begin{matrix}H^3\\H^3\\H^3\end{matrix}\right\}N^3$$

и превратиться въ первичные, вторичные и третичные моноамиды, діамиды и тріамиды. Разсуждая такимъ же точно образомъ, можно заключить что четырехатомныя кислоты могутъ образовать моноамиды, діамиды, тріамиды и тетраамиды; кислоты пяти-атомныя: моноамиды, діамиды, тріамиды, тетраамиды и пентаамиды и т. д.

Если основность многоатомныхъ кислотъ равна атомности ихъ, то остатки не могутъ представлять случаевъ изомеріи; поэтому въ амидахъ этихъ кислотъ этого явленія замѣчено быть не можетъ. Основность остатка изъ этихъ кислотъ равна основности кислотъ, отъ которыхъ она происходитъ, безъ числа, выражающаго количество выдѣлившихся группъ HO. Изъ этого слѣдуетъ, что амидъ, наиболѣе сгущенный, т. е. тотъ, который содержитъ радикалъ кислоты, есть тѣло среднее, между тѣмъ какъ остальные амиды представляютъ тѣла кислыя, основность которыхъ равна основности остатковъ, въ нихъ заключающихся. Изъ этого видно, что если амидъ, наиболѣе сгущенный, есть тѣло среднее, то амидъ, слѣдующій за нимъ, есть тѣло одноосновное; третій амидъ долженъ быть тѣломъ двухосновнымъ, и т. д.

Если основность многоатомныхъ кислотъ менѣе ихъ атомности, то, за исключеніемъ радикала, который не содержитъ типическаго водорода, всякій остатокъ можетъ произойти чрезъ выдѣленіе группы HO, содержащей водородъ электроположительный, или группы HO, съ водородомъ электроотрицательнымъ. Остатки эти показываютъ, слѣдовательно, явленіе изомеріи, которое встрѣчается и на амидахъ, отъ нихъ произведенныхъ.

Возьмемъ для примѣра: 1) кислоту трехатомную и одноосновную и 2) кислоту трехатомную и двухосновную. Изобразимъ составъ кислоты трехатомной и одноосновной общею формулою: $\left.\begin{matrix}R'''\\H^{+}\\H^{-}H^{-}\end{matrix}\right\}O^3$. Изъ

нея можно получить слѣдующіе остатки: $\alpha\left(\begin{matrix}R''' \\ H-H-\end{matrix}\right\}O^2\Big)'$ одноатомный и средній, дающій средніе амиды; $\beta\left(\begin{matrix}R''' \\ H^{+} \\ H-\end{matrix}\right\}O^2\Big)'$ одноатомный и одноосновный, дающій кислые одноосновные амиды; $\gamma\left(\begin{matrix}R''' \\ H-\end{matrix}\right\}O\Big)''$ двухатомный и средній, дающій средніе діамиды; $\delta\left(\begin{matrix}R''' \\ H^{+}\end{matrix}\right\}O\Big)''$ двухатомный и одноосновный, дающій одноосновные діамиды; $\varepsilon R'''$, трехатомный и средній, дающій средніе тріамиды.

Изобразимъ трехатомную и двухосновную кислоту общею формулою $\left(\begin{matrix}R''' \\ H^{+}H^{+} \\ H-\end{matrix}\right\}O^3\Big)$. Мы знаемъ, что изъ этой кислоты можно получить слѣдующіе остатки: $\alpha\left(\begin{matrix}R''' \\ H^{+}H^{+}\end{matrix}\right\}O^2\Big)'$ одноатомный, какъ радикалъ, и двухосновный, какъ кислота, которая можетъ произвести кислые и двухосновные моноамиды; $\beta\left(\begin{matrix}R''' \\ H^{+} \\ H-\end{matrix}\right\}O^3\Big)'$ одноатомный, какъ радикалъ, и одноосновный, какъ кислота, которая можетъ произвести кислые и одноосновные моноамиды; $\gamma\left(\begin{matrix}R''' \\ H^{+}\end{matrix}\right\}O\Big)''$ двухатомный, какъ радикалъ и одноосновный, какъ кислота, которая можетъ произвести діамиды одноосновные; $\delta\left(\begin{matrix}R''' \\ H-\end{matrix}\right\}O\Big)''$ двухатомный и средній, дающій средніе діамиды; $\varepsilon R'''$ — трехатомный и средній, дающій средніе тріамиды.

Выражая кислоты четырех-, пяти- и шести-атомныя общими формулами, и опредѣляя, съ помощью этихъ формулъ, составъ всѣхъ соединеній, которыя можно изъ нихъ получить, чрезъ выдѣленіе группы HO, мы легко найдемъ формулы и свойства тѣхъ амидовъ, которые имъ соотвѣтствуютъ.

Должно, однако, не терять изъ виду, что мы, въ этомъ случаѣ, вращаемся въ предѣлахъ теоріи; на самомъ же дѣлѣ весьма немногіе изъ амидовъ, производимыхъ отъ кислотъ, атомность которыхъ выше двухъ, дѣйствительно извѣстны.

Извѣстны слѣдующіе:

1) Средній яблочный діамидъ:

$$\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}C^4H^3O^{2'''} \\ H-\end{matrix}\right\}O\Big)'' \\ H^2 \\ H^2\end{matrix}\right\}N^2$$

2) Кислый яблочный діамидъ, извѣстный подъ названіемъ аспарагина:

$$\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}C^4H^3O^{2'''} \\ H^{+}\end{matrix}\right\}O\Big)'' \\ H^2 \\ H^2\end{matrix}\right\}N^2$$

3) Кислый яблочный моноамидъ (одноосновный), называемый также аспарагиновою кислотою. Эта кислота получается при дѣйствіи щелочей на аспарагинъ, или при дѣйствіи кипящей соляной кислоты на фумаровый имидъ.

$$\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}C^4H^3O^{2'''} \\ H-H^{+}\end{matrix}\right\}O\Big)' \\ H \\ H\end{matrix}\right\}$$

4) Тартраминовая кислота, или кислый моноамидъ винной кислоты (одноосновный).

$$\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}C^4H^2O^{2IV} \\ H-^2 \\ H^{+}\end{matrix}\right\}O^3\Big)' \\ H \\ H\end{matrix}\right\}N$$

5) Тартрамидъ или средній діамидъ винной кислоты:

$$\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}C^4H^2O^{2IV} \\ H-^2\end{matrix}\right\}O^2\Big)'' \\ H^2 \\ H^2\end{matrix}\right\}N^2$$

6) Кислота фенилоцитробіаминовая или лимонный двуфенилъ-діамидъ (одноосновный).

$$\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}C^6H^4O^{3IV} \\ H-H^{+}\end{matrix}\right\}O^2\Big)'' \\ (C^6H^5)^2 \\ H^2\end{matrix}\right\}N^2$$

7) Фениловый цитрамидъ, или средній лимонный фенилъ-тріамидъ

$$\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}C^6H^4O^{3IV} \\ H-\end{matrix}\right\}O\Big)''' \\ (C^6H^5)^3 \\ H^3\end{matrix}\right\}N^3$$

8) Среднiй цитротрiамидъ:

$$\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}C^6H^4O^{3IV} \\ H-\end{matrix}\left\{O\right)'''\right. \\ H^3 \\ H^3\end{matrix}\right\}N^3$$

Кромѣ того, извѣстны два имида лимонной кислоты:

Моноимидъ фениловый; это соединенiе одноосновно и называется фенилоцитраминовою кислотою:

$$\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}C^6H^4O^{3IV} \\ H-H^{+}\end{matrix}\left\{O^2\right)''\right. \\ C^6H^5\end{matrix}\right\}N$$

Среднiй дiимидъ фениловый, или фениловый цитроимидъ:

$$\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}C^6H^4O^{3IV} \\ H-\end{matrix}\left\{O\right)'''\right. \\ (C^6H^5)^2 \\ H\end{matrix}\right\}N^2$$

Извѣстны, наконецъ амиды кислотъ: меконовой, коменовой и т. д. Но такъ какъ атомность этихъ кислотъ еще не вполнѣ изслѣдована, то невозможно въ настоящее время изобразить ихъ рацiональнюю формулою и нельзя, слѣдовательно, опредѣлить характеръ ихъ амидовъ.

ФЕНОЛЫ.

Фенолами называютъ тѣла, имѣющiя составъ, одинаковый съ спиртами ряда ароматическаго или рядовъ, содержащихъ менѣе водорода, но отличающихся отъ спиртовъ свойствами и реакцiями. Существуютъ фенолы съ различною атомностью.

Образованiе феноловъ. — Обыкновенный фенолъ (феновая или карболевая кислота) есть единственный изъ класса этихъ тѣлъ, который добытъ путемъ синтеза. Его можно получить при дѣйствiи азотистой кислоты на анилинъ:

$$\underset{\text{анилинъ (фениламинъ).}}{\left.\begin{matrix}C^6H^5 \\ H \\ H\end{matrix}\right\}N} + \underset{\text{азотистая кислота.}}{\left.\begin{matrix}NO \\ H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{азотъ.}}{\left.\begin{matrix}N \\ N\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{вода.}}{\left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{фенолъ.}}{\left.\begin{matrix}C^6H^5 \\ H\end{matrix}\right\}O}$$

Прочiе фенолы получаются при нагрѣванiи нѣкоторыхъ органическихъ веществъ, или добываются при распаденiи нѣкоторыхъ веществъ, встрѣчающихся въ природѣ:

$$\underset{\text{орѣшковая кислота.}}{C^7H^6O^5} = \underset{\text{угольный ангидритъ.}}{CO^2} + \underset{\text{пирогаллинъ (пирогалловый фенолъ).}}{C^6H^6O^3}$$

$$\underset{\text{эритринъ.}}{C^{20}H^{22}O^{10}} + \underset{\text{вода.}}{2H^2O} = \underset{\text{эритритъ.}}{C^4H^{10}O^4} + \underset{\text{угольный ангидритъ.}}{2CO^2} + \underset{\text{орсинъ (четырехатомный фенолъ).}}{2C^7H^8O^2}$$

Свойства. — Изъ всѣхъ видовъ фенола лучше другихъ изученъ обыкновенный фенолъ C^6H^6O; къ нему собственно относятся свойства, къ изложенію которыхъ мы приступаемъ. Весьма, однако, вѣроятно, что подобными же свойствами отличаются и остальные фенолы.

1) Фенолъ вымѣниваетъ одинъ атомъ водорода на одинъ атомъ щелочнаго металла, путемъ двойнаго разложенія, если его привести въ соприкосновеніе съ основаніями, т. е. онъ показываетъ свойства кислотъ. Соединенія, добытыя этимъ путемъ, весьма непостоянны и разлагаются, при перегонкѣ съ водою, на фенолъ и свободную щелочь.

2) Соединяясь съ аммоніакомъ, фенолъ образуетъ сочетанное соединеніе, имѣющее свойства алкалоидовъ. Это соединеніе извѣстно подъ названіемъ анилина; оно имѣетъ свойства основаній, въ меньшей, впрочемъ, степени, чѣмъ настоящіе алкалоиды, добытые изъ спиртовъ.

3) При дѣйствіи іодангидритовъ спиртовъ на феноловый калій, получаются смѣшанные эѳиры, содержащіе радикалъ фенола и радикалъ спирта.

$$\underset{\text{феноловый калій.}}{\left.\begin{matrix}C^6H^5\\K\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{іодистый этилъ.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\I\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{феноловый этилъ.}}{\left.\begin{matrix}C^6H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{іодистый калій.}}{\left.\begin{matrix}K\\I\end{matrix}\right\}}$$

Эти тѣла могутъ быть получены и другимъ путемъ: салициловая кислота $C^7H^6O^3$ разлагается, при дѣйствіи ѣдкаго барита, на угольный ангидритъ и фенолъ. Если въ этой реакціи замѣнить салициловую кислоту салициловымъ метиломъ, то получится феноловый метилъ, вмѣсто свободнаго фенола:

$$\underset{\text{салициловый монометилъ.}}{\left.\begin{matrix}C^7H^4O''\\CH^3H\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{баритъ.}}{BaO} = \underset{\text{углебаріевая соль.}}{\left.\begin{matrix}CO''\\Ba''\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{феноловый метилъ.}}{\left.\begin{matrix}C^6H^5\\CH^3\end{matrix}\right\}O}$$

Никогда, впрочемъ, не удается получить эти смѣшанные эѳиры при непосредственномъ дѣйствіи фенола на спирты.

Эти эѳиры существенно различаются отъ эѳировъ, содержащихъ только радикалы спиртовъ или радикалы кислотъ. Послѣдніе два вида эѳировъ распадаются подъ вліяніемъ кислотъ: сѣрной и азотной, образуя производныя, соотвѣтствующія веществамъ, изъ которыхъ они до

быть. Феноловые же эѳиры прямо вступаютъ въ реакцію съ этими кислотами, образуя производныя, аналогическія производнымъ фенола.

$$\left.\begin{matrix}C^6H^5\\CH^3\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}NO^2\\H\end{matrix}\right\}O = C^7H^7(NO^2)O + H^2O$$

фенoловый метилъ. азотистая кислота. нитрофеноловый метилъ. вода.

4) Фенолы прямо не соединяются съ кислотами, но подъ вліяніемъ хлорангидритовъ кислотъ они даютъ соединенія, образующіяся путемъ замѣщенія водорода фенола кислотнымъ радикаломъ.

Тѣла эти, сходныя по составу съ сложными эѳирами и съ смѣшанными ангидритами, существенно, однако, отличаются отъ этихъ тѣлъ. Они отличаются отъ смѣшанныхъ ангидритовъ тѣмъ, что не разлагаются водою, а отъ сложныхъ эѳировъ тѣмъ, что азотная кислота дѣйствуетъ сполна на все тѣло, преимущественно же на фенолъ фосфорный. Кромѣ того тѣла эти не показываютъ нейтральнаго характера, свойственный сложнымъ эѳирамъ, но могутъ вступать съ основаніями въ реакцію двойнаго разложенія, подобно самимъ фенoламъ.

5) Фенолъ трудно окисляется, образуя при этомъ, безъ выдѣленія водорода, тѣла аналогическія фенолу. Этимъ свойствомъ фенолы явственно отличаются отъ спиртовъ, которые, при тѣхъ же обстоятельствахъ, теряютъ водородъ, превращаясь въ алдегиды, а потомъ соединяются съ кислородомъ, образуя кислоту.

6) Хлоръ образуетъ, при дѣйствіи на фенолъ, продукты металептическаго замѣщенія; между тѣмъ, какъ спиртъ, при томъ же условіи, теряетъ два атома водорода, вмѣсто которыхъ хлоръ, однако, въ реакцію не вступаетъ.

7) При дѣйствіи азотной кислоты одинъ, два или три атома водорода, изъ заключающихся въ фенолѣ, замѣщаются радикаломъ нитриломъ NO^2. Эти продукты нитроваго замѣщенія имѣютъ способность, подобно фенолу, вступать съ основаніями въ реакцію двойнаго разложенія. Нѣкоторые изъ спиртовъ могутъ вымѣнивать только одинъ атомъ водорода на одинъ атомъ NO^2, образуя сложный эѳиръ, имѣющій свойства тѣла средняго, и превращающійся, принявъ элементы воды, въ тѣла, изъ которыхъ онъ произошелъ. Нитровые продукты замѣщенія фенола къ послѣдней реакціи не способны.

Фенолы представляютъ, слѣдовательно, такія тѣла, которыя имѣютъ составъ спиртовъ и нѣкоторыя изъ свойствъ кислотъ, но которыя существенно различаются отъ двухъ этихъ классовъ тѣлъ, показывая совершенно самостоятельныя химическія отправленія.

Въ близкомъ отношеніи къ фенoламъ стоятъ большая часть кра-

сильныхъ веществъ, которыя или сами представляютъ свойства феноловъ, какъ напр., ализаринъ $C^{10}H^{6}O^{7}$, или происходятъ отъ нихъ, путемъ окисленія и соединенія съ аммоніакомъ:

$$\underset{\text{орсинъ (двухатомный фенолъ).}}{2C^7H^8O^2} + \underset{\text{кислородъ.}}{3\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right)} + \underset{\text{аммоніакъ.}}{2(NH^3)} = \underset{\text{орсеинъ.}}{2C^7H^7NO^3} + \underset{\text{вода.}}{H^2O}$$

Фенолы, извѣстные въ настоящее время. — 1) Одноатомные фенолы. —Сюда относятся: фенолъ обыкновенный C^6H^6O, крезолъ (гидратъ крезила) C^7H^8O, тимолъ (гидратъ тимола) $C^{10}H^{14}O$.

Обыкновенный фенолъ C^6H^6O извлекается изъ каменноугольной смолы. Для этого перегоняютъ смолу нѣсколько разъ и собираютъ ту часть, которая переходитъ при 150° до 200°. Дестиллатъ смѣшиваютъ съ насыщеннымъ растворомъ и съ порошкомъ ѣдкаго кали, тогда образуется кристаллическое соединеніе C^6H^5KO. Это соединеніе собираютъ, растворяютъ въ кипящей водѣ, снимаютъ масляный слой, плавающій на жидкости, и разлагаютъ водянистый растворъ соляною кислотою; тогда выдѣляется свободный фенолъ. Его обмываютъ водою, высушиваютъ хлористымъ кальціемъ и перегоняютъ. При охлажденіи пріемника до,—10° получаютъ фенолъ въ видѣ длинныхъ, безцвѣтныхъ иголъ, имѣющихъ запахъ копченаго мяса. Фенолъ плавится при 35°. и кипитъ при 188°; онъ весьма ядовитъ, свертываетъ бѣлокъ и употребляется для предохраненія дерева отъ порчи.

Изъ производныхъ фенола особенно замѣчательна пикриновая или тринитрофеновая кислота (jaune amer de Welter), употребляемая для окраски шелка и шерсти въ желтый цвѣтъ. Она получается при кипяченіи индиго, смолы изъ Xanthorrhoea hastilis, шелка и т. д. съ крѣпкою азотною кислотою.

Обыкновенный фенолъ, вмѣстѣ съ крезоломъ, составляютъ главнѣйшія составныя части продажнаго креозота. Крезолъ кипитъ при 203°.

2) Двухатомные фенолы. — Сюда относятся: *пирокатехинъ* $C^6H^6O^2$, получаемый при сухой перегонкѣ катеху; *гваяковый фенолъ*, получаемый при сухой перегонкѣ гваяковой смолы, и *орсинъ*, добываемый изъ эритрина. Послѣдніе два фенола соотвѣтствуютъ формулѣ $C^7H^8O^2$.

Вератролъ $C^8H^{10}O^2$, получаемый при перегонкѣ вератриновой кислоты, заключающейся въ растеніяхъ изъ рода Veratrum, вѣроятно также принадлежитъ къ двухатомнымъ фенолamъ.

3) Трехатомные фенолы. — *Пирогаллинъ*, получаемый при сухой перегонкѣ орѣшковой кислоты, и *франгулинъ*. Составъ этихъ тѣлъ изображается формулою $C^6H^6O^3$.

Ализаринъ $C^{10}H^{6}O^{3}$ красильное начало, заключающееся въ корневищахъ краппа (Rubia tinctorum).

Къ отдѣлу фенoловъ можно еще отнести: гематинъ $C^{16}H^{14}O^{6}$ красильное вещество, заключающееся въ кампешьевой древесинѣ, и энолинъ (œnoline) $C^{10}H^{10}O^{5}$ красильное начало, встрѣчающееся въ винахъ.

ОБЩІЙ ВЗГЛЯДЪ НА АТОМНОСТЬ И ОСНОВНОСТЬ СОЕДИНЕНІЙ.

Мы видѣли, что атомность частицы опредѣляется количествомъ атомовъ типическаго водорода, въ нихъ заключающихся, т. е. такого водорода, который легко замѣщается другими радикалами. Далѣе, намъ извѣстно, что основность частицы выражается количествомъ атомовъ такого водорода, который легко замѣщается щелочными металлами, путемъ двойнаго разложенія и чрезъ посредство ѣдкихъ основаній.

Кекуле старался объяснить различіе типическаго водорода отъ водорода основнаго, и мы здѣсь представимъ въ краткомъ очеркѣ взглядъ этого ученаго.

Въ углеродистыхъ водородахъ, весь заключающійся въ нихъ водородъ непосредственно соединенъ съ углеродомъ; но можетъ случиться, что одинъ изъ атомовъ водорода будетъ вытѣсненъ изъ своего положенія, и что на мѣсто его вступитъ одинъ атомъ кислорода. Такъ какъ кислородъ есть, однако, элементъ двухатомный, то, соединившись съ углеродомъ одною только единицею сродства, онъ окажется ненасыщеннымъ и соединится, поэтому, чрезъ посредство другой единицы сродства съ тѣмъ водородомъ, мѣсто котораго онъ занялъ.

Приложенная здѣсь фигура

```
  H—  ==]O
 |—   ——
C|—   ——}H
 |—   ——
 |——  ——
```

покажетъ устройство подобной частицы, послѣ соединенія съ кислородомъ. Изъ фигуры видно, что частица эта содержитъ три атома водорода, непосредственно соединенные съ углеродомъ, и что четвертый атомъ водорода соединенъ съ углеродомъ, чрезъ посредство кислорода; Этотъ послѣдній атомъ водорода и называется типическимъ; кислородъ, служащій связью между атомомъ углерода и атомомъ водорода, называется также типическимъ или присоединеннымъ (oxygène d'addition). Основываясь на гипотезѣ г. Кекуле должно, слѣдовательно, допустить, что каждый атомъ присоединеннаго кислорода превращаетъ одинъ изъ атомовъ водорода въ типическій. Изъ этого слѣдуетъ, что атомность частицы равна

числу атомовъ присоединеннаго или типическаго кислорода, въ ней заключающагося.

Водородъ, превратившійся въ типическій вышеизложеннымъ движеніемъ, имѣетъ свойства спиртнаго водорода, а тѣла, въ составъ которыхъ онъ входитъ, называются спиртами.

Нижеслѣдующія фигуры представляютъ составъ пропиловаго спирта и пропиловаго гликоля.

```
H ═══ O                  H ═══ O
C ═══ H                  C ═══ H
H{═══ C  = C³H⁸O         H{═══ C  = C³H⁸O²
C ═══ H                  C ═══ H
                         H ═══ O
```

пропиловый спиртъ. пропиловый гликоль.

Для превращенія типическаго водорода въ основный требуется, чтобы, въ ближайшемъ отъ него разстояніи, другой атомъ кислорода вступилъ на мѣсто двухъ атомовъ водорода. Но если замѣщеніе, въ многоатомномъ спиртѣ, производится только въ сосѣдствѣ типическаго, а не другихъ атомовъ водорода, то типическій только водородъ и пріобрѣтаетъ основность. Для полнаго превращенія всѣхъ атомовъ типическаго водорода въ основный нужно, слѣдовательно, ввести въ частицу столько атомовъ металептическаго кислорода, сколько существуетъ атомовъ кислорода въ типѣ.

Если, путемъ замѣщенія, ввести въ частицу менѣе кислорода, чѣмъ нужно для полнаго превращенія всего типическаго водорода, въ основный, то число атомовъ основнаго водорода будетъ равно числу атомовъ кислорода, вступившихъ въ реакцію замѣщенія. Этимъ объясняется, почему изъ многоатомнаго спирта могутъ образоваться нѣсколько кислотъ, имѣющихъ одинаковую атомность, но различную основность.

Въ нижеслѣдующихъ изображеніяхъ мы представимъ строеніе водородистаго пропила, пропиловаго спирта, пропиловаго гликоля, пропіоновой кислоты, молочной кислоты и малоновой кислоты. Основный водородъ въ этихъ фигурахъ обозначенъ знакомъ +, а водородъ типическій знакомъ —.

водородистый пропилъ. C^3H^8

пропиловый спиртъ. C^3H^8O

пропиловый гликоль. $C^3H^8O^2$

пропіоновая кислота. $C^3H^6O^2$

молочная кислота. $C^3H^6O^3$

малоновая кислота. $C^3H^4O^4$

Изъ фигуръ видно, что молочная кислота одноосновна, хотя она и двухатомна, и что малоновая кислота двухосновна и двухатомна.

Далѣе, мы видимъ, что, смотря потому, которую изъ двухъ группъ: H^+O или H^-O удалимъ изъ молочной кислоты, мы получимъ одноатомные остатки, имѣющіе свойства кислотъ или свойства тѣлъ среднихъ.

$$= \left(\begin{matrix} C^3H^4O'' \\ H^- \end{matrix}\right\}O\Big)$$

средній одноатомный остатокъ молочной кислоты.

$$= \left(\begin{matrix} C^3H^4O'' \\ H^+ \end{matrix}\right\}O\Big)$$

одноосновны и одноатомный ост. токъ молочной кислоты.

Гипотеза г. Кекуле подверждается надъ всѣми извѣстными до сихъ поръ тѣлами, за исключеніемъ углекислоты.

Углекислота въ свободномъ состояніи не существуетъ, но извѣстны двуметаллическія производныя ея, изъ состава которыхъ можно опре-

дѣлить, что гипотетическая углекислота двухосновна. Это предположеніе еще болѣе подтверждается существованіемъ двухосновной сульфоугольной кислоты $\left.\begin{matrix}CS''\\H^2\end{matrix}\right\}S^2$. Намъ извѣстно, что на углекислоту должно смотрѣть, какъ на первый членъ того ряда, къ которому принадлежитъ молочная кислота; изъ этого слѣдуетъ, что она должна быть одноатомною, какъ и гомологи ея, тѣмъ болѣе что она содержитъ только одинъ атомъ кислорода въ радикалѣ, т. е. кислорода металептическаго.

Кажущаяся аномалія, представляемая углекислотою, нисколько, впрочемъ, не ограничиваетъ степени справедливости взгляда г. Кекуле, и разъясняется довольно легко.

Если составъ водородистаго метила есть $CH^4 = C\left.\begin{matrix}\vdash - \\ \vdash -\end{matrix}\right\} H$, то составъ метиловаго спирта есть:

$$C\begin{matrix}HO\\H\\H\\H\end{matrix} = \begin{matrix}H^{-}= \; =|\,O\\ \left.\begin{matrix}\vdash = \\ \vdash =\end{matrix}\right\}H\end{matrix} = \left.\begin{matrix}CH^3\\H\end{matrix}\right\}O$$

а составъ метиленоваго гликоля

$$C\begin{matrix}^{-}H\;O\\H\\H\\^{-}H\;O\end{matrix} = \begin{matrix}H^{-}= \; =|\,O\\ C\left.\begin{matrix}\vdash = \\ \vdash =\end{matrix}\right\}H\\ H^{-}= \; =|\,O\end{matrix} = \left.\begin{matrix}CH^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$$

Изъ этого слѣдуетъ, что метиленовый гликоль, содержащій только два атома не типическаго водорода, никакъ не можетъ вымѣнивать H^4 противъ O^2, но только H^2 противъ O. Изобразивъ это замѣщеніе графически, мы получимъ фигуру:

$$\begin{matrix}H^{+}= \; =|\,O\\ C\begin{matrix}\vdash = \; =|\,O\end{matrix}\\ H^{+}= \; =|\,O\end{matrix}$$

Изъ этихъ фигуръ видно, что частица метиленоваго гликоля содержитъ не болѣе двухъ атомовъ не типическаго водорода. Замѣщая въ ней эти два атома кислородомъ, мы, слѣдовательно, получимъ такую частицу, въ которой оба атома типическаго водорода имѣютъ атомъ металептическаго кислорода въ ближайшемъ сосѣдствѣ. Каждый изъ этихъ атомовъ водорода долженъ, поэтому, имѣть основный характеръ.

Но если спиртъ содержитъ болѣе одного атома углерода, то подобнаго явленія произойдти не можетъ, потому что въ немъ, по не-

обходимости, будутъ заключаться болѣе двухъ атомовъ не типическаго водорода. Одна изъ групнъ НО, въ производныхъ подобнаго спирта, будетъ, поэтому, значительно удалена отъ металептическаго кислорода, и не можетъ, слѣдовательно, имѣть основнаго характера. Для поясненія этой мысли прилагаемъ слѣдующія фигуры:

```
H⁻ ═══ O                              Hα+ ═══ O
C ═══ }H                                C ═══ O
H{═══ O       = C²H⁴'' } O²              {═══ C       = C²H²O } O²
O ═══ H⁻         H²   }                 O ═══ Hβ−        H²  }
```

ОБЫКНОВЕННЫЙ ГЛИКОЛЬ. ГЛИКОЛЕВАЯ КИСЛОТА.

Група НО, которая содержитъ водородъ, обозначенный буквою α, находится въ непосредственномъ соприкосновеніи съ металептическимъ кислородомъ, между тѣмъ, какъ група НО, со знакомъ β, довольно удалена отъ этого кислорода.

АЛДЕГИДЫ.

Подъ именемъ алдегидовъ разумѣютъ тѣла, которыя, по свойствамъ своимъ, образуютъ какъ бы переходъ отъ спиртовъ къ кислотамъ. Они образуются изъ спиртовъ чрезъ выдѣленіе водорода и превращаются въ кислоты, соединившись съ кислородомъ.

Чтобы лучше понять исторію образованія алдегидовъ, слѣдуетъ припомнить, что спирты имѣютъ способность замѣщать часть содержащагося въ нихъ водорода кислородомъ. Реакція замѣщенія производится въ этомъ случаѣ въ двухъ фазисахъ: сначала выдѣляется изъ спирта водородъ, а потомъ продуктъ перваго фазиса реакціи окисляется. Этотъ промежуточный продуктъ реакціи, который еще не успѣлъ окислиться, называется алдегидомъ. Изъ этого видно, что одноатомные спирты, которые вымѣниваютъ только одинъ разъ H^2 противъ О, могутъ образовать только одинъ алдегидъ, между тѣмъ, какъ спирты двухатомные, которые имѣютъ способность дважды подвергаться этому вымѣну, могутъ образовать два алдегида, и что, слѣдовательно, спирты, съ атомностью равною n, могутъ образовать n алдегидовъ.

Хорошо изслѣдованы только тѣ алдегиды, которые происходятъ отъ одноатомныхъ спиртовъ.

Алдегиды одноатомныхъ спиртовъ.

Эти алдегиды содержатъ двумя атомами водорода менѣе, чѣмъ спирты, и однимъ атомомъ кислорода менѣе, чѣмъ соотвѣтствующія кислоты.

C^2H^6O спиртъ.	C^2H^4O алдегидъ.	$C^2H^4O^2$ уксусная кислота.
C^7H^8O бензойный спиртъ.	C^7H^6O бензойный алдегидъ.	$C^7H^6O^2$ бензойная кислота.

Добываніе. — *Первый способъ.* — Алдегиды получаются при осторожномъ окисленіи спиртовъ; при этомъ изъ спирта выдѣляется водородный газъ.

$$2(C^5H^{12}O) + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = 2(C^5H^{10}O) + 2H^2O$$

амиловый спиртъ. — кислородъ. — валеріановый алдегидъ. — вода.

Второй способъ. — Алдегиды могутъ быть также получены при дѣйствіи хлора на растворы спиртовъ; но такъ какъ подобной реакціи не происходитъ, если замѣнить разведенный спиртъ абсолютнымъ, и такъ какъ алдегидъ, полученный этимъ путемъ, всегда сопровождается нѣкоторымъ количествомъ кислоты, то должно допустить, что хлоръ въ этомъ случаѣ дѣйствуетъ какъ окисляющее средство, и не вступаетъ въ непосредственную реакцію со спиртомъ.

Третій способъ. — Алдегиды получаются, если перегонять тѣсную смѣсь муравьинокальціевой соли съ известковою солью той кислоты, алдегидъ которой мы желаемъ добыть (Пиріа и Лимприхтъ),

$$(C^7H^5O^2)^2Ca'' + (CHO^2)^2Ca'' = 2\left(\left.\begin{matrix}CO''\\Ca''\end{matrix}\right\}O^2\right) + 2C^7H^6O$$

бензойнокальціевая соль. — муравьинокальціевая соль. — углекальціевая соль. — бензойный алдегидъ.

Четвертый способъ. — Обрабатываютъ хлорангидритъ кислоты водородистою мѣдью:

$$2\left(\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + Cu^2H^2 = Cu^2Cl^2 + C^7H^6O$$

хлористый бензоилъ. — водородистая мѣдь. — хлористая мѣдь. — бензойный алдегидъ.

Этотъ способъ, открытый г. Кіоцца (Chiozza), весьма, впрочемъ, неудобенъ, потому что большая часть водородистой мѣди разлагается, во время этой операціи, не успѣвъ вступить въ реакцію.

Пятый способъ. — Г. Линнеманну удалось добыть бензойный алдегидъ, обрабатывая хлористый бензоилъ водороднымъ газомъ, въ моментѣ выдѣленія, образующимся при дѣйствіи сухаго хлористоводороднаго газа на амальгаму натрія.

Шестой способъ. — Приготовляютъ синеродистое соединеніе кислотнаго радикала, обрабатывая хлористое соединеніе его ціанистымъ каліемъ или, лучше, сухимъ ціанистымъ серебромъ. Если на полученное ціанистое соединеніе дѣйствовать водороднымъ газомъ, въ моментѣ образованія, то получимъ ціанистый водородъ и алдегидъ (Кольбе).

$$C^7H^5O,Cl + AgCy = AgCl + C^7H^5O,Cy$$

хлористый бензоилъ. — ціанистое серебро. — хлористое серебро. — ціанистый бензоилъ.

$$C^7H^5O,Cy + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\Cy\end{matrix}\right\} + 2C^7H^6O$$

ціанистый бензоилъ. — водородъ. — ціанистый водородъ. — бензойный алдегидъ.

Вышеизложенные способы принадлежатъ къ общимъ.

Седьмой способъ. — Нѣкоторые алдегиды могутъ быть получены путемъ разложенія веществъ, встрѣчающихся готовыми въ природѣ. Амигдалинъ (глюкозидъ, заключающійся въ горькомъ миндалѣ) можетъ превратиться въ бензойный алдегидъ, если его обрабатать разведенными щелочами или эмульсиномъ, т. е. ферментовъ, заключающимся въ тѣхъ же миндаляхъ.

$$C^{20}H^{27}NO^{11} + 2H^2O = C^7H^6O + CNH + 2C^6H^{12}O^6$$

амигдалинъ. — вода. — бензойный алдегидъ. — ціанистый водородъ. — глюкоза.

Осьмой способъ. — Выдѣляя воду изъ многоатомныхъ спиртовъ, можно получить алдегиды, соотвѣтствующіе ненасыщеннымъ одноатомнымъ кислотамъ. Впрочемъ, по настоящее время извѣстенъ только одинъ фактъ образованія алдегида по этому способу, а именно: глицеринъ, при перегонкѣ съ фосфорнымъ ангидритомъ, превращается въ акрилевый алдегидъ (акролеинъ).

$$C^3H^8O^3 - 2H^2O + C^3H^4O$$

глицеринъ. — вода. — акролеинъ.

Въ заключеніе замѣтимъ, что нѣкоторые виды алдегидовъ встрѣчаются въ природныхъ летучихъ маслахъ; куминовое масло *), напр., содержитъ куминовый алдегидъ $C^{10}H^{12}O$.

---

*) Эфирное масло римскаго тмина Cuminum, Cyminum, Kreutzkümmel.

Свойства. — Всѣ алдегиды, къ которому бы изъ рядовъ они ни принадлежали, отличаются нѣкоторыми общими свойствами; но алдегиды различныхъ порядковъ имѣютъ, впрочемъ, и свои особенности. Мы первоначально изучимъ общія свойства алдегидовъ, а потомъ приступимъ къ изученію отличительныхъ свойствъ алдегидовъ различныхъ рядовъ.

Общія свойства алдегидовъ. — 1) Подъ вліяніемъ окисляющихъ средствъ, нерѣдко даже отъ простаго соприкосновенія съ воздухомъ, алдегиды окисляются, превращаясь въ одноатомныя кислоты.

$$2(C^5H^{10}O) + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = 2(C^5H^{10}O^2)$$

ВАЛЕРІАНОВЫЙ АЛДЕГИДЪ. — КИСЛОРОДЪ. — ВАЛЕРІАНОВАЯ КИСЛОТА.

Вслѣдствіе этого свойства алдегиды причисляются къ сильнымъ возстановляющимъ средствамъ.

2) Расплавленное ѣдкое кали превращаетъ алдегиды въ каліевыя соли соотвѣтствующихъ одноатомныхъ кислотъ, съ выдѣленіемъ водороднаго газа.

$$C^{10}H^{12}O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = 2C^{10}H^{21}KO^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$$

КУМИНОВЫЙ АЛДЕГИДЪ. — ѢДКОЕ КАЛИ. — КУМИНОВОКАЛІЕВАЯ СОЛЬ. — ВОДОРОДЪ.

3) Водородный газъ in statu nascenti, получаемый при дѣйствіи воды на амальгаму натрія, прямо соединяется съ алдегидами, превращая ихъ въ соотвѣтствующіе спирты. Если алдегидъ принадлежитъ къ ненасыщенному ряду, то реакція идетъ тѣмъ же путемъ, но потомъ образовавшійся спиртъ принимаетъ еще нѣсколько водорода, превращаясь въ насыщенный спиртъ, принадлежащій къ другому ряду:

$$C^2H^4O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = C^2H^6O$$

АЛДЕГИДЪ. — ВОДОРОДЪ. — СПИРТЪ.

$$C^3H^4O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = C^3H^6O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = C^3H^8O$$

АЛЛИЛОВЫЙ АЛДЕГИДЪ. — ВОДОРОДЪ. — АЛЛИЛОВЫЙ СПИРТЪ. — ВОДОРОДЪ. — ПРОПИЛОВЫЙ СПИРТЪ.

Водородъ, добываемый изъ сѣрной кислоты помощью цинка, кажется не соединяется съ алдегидами.

4) При дѣйствіи пятихлористаго фосфора на алдегидъ, происходитъ реакція двойнаго разложенія, т. е. образуется хлоръ-окись фосфора и соединеніе, которое представляетъ собою алдегидъ, въ которомъ атомъ кислорода замѣщенъ двумя атомами хлора.

$$C^2H^4O + PCl^5 = PCl^3O + C^2H^4Cl^2$$

алдегидъ. пятихлористый фосфоръ. хлоръ-окись фосфора. хлористый этилиденъ.

Эти производныя алдегида по составу тожественны со вторыми хлорангидритами гликолей и съ продуктомъ, происходящимъ изъ хлористаго этила C^2H^5Cl, чрезъ замѣщеніе въ немъ одного атома водорода хлоромъ:

$C^2H^4Cl^2$	$C^2H^4Cl^2$	$C^2H^4Cl^2$
хлористый этилиденъ.	хлористый этиленъ,	хлористый хлоръ-этилъ.

По изслѣдованіямъ г. Бейльштейна хлористыя производныя алдегидовъ тожественны съ хлористыми производными спиртныхъ хлорангидритовъ того же порядка. Г. Бейльштейнъ основывалъ свой взглядъ на опытахъ, произведенныхъ имъ надъ производными кислотъ: уксусной и бензойной. Впослѣдствіи г. Фридель показалъ, что этой тожественности для валеріяноваго ряда не существуетъ; потомъ г. Нако нашелъ, что тожественности этихъ соединеній не существуетъ даже въ ряду бензойномъ, вопреки наблюденіямъ г. Бейльштейна. Но если хлористый хлоръ-этилъ и хлористый этилиденъ суть вещества дѣйствительно тожественныя, что впрочемъ еще сомнительно, то этотъ фактъ, открытый г. Бейльштейномъ, принадлежитъ къ числу исключительныхъ и не повторяется въ другихъ рядахъ. Вышеприведенныя три соединенія должны быть приняты за изомеры.

5) При дѣйствіи сѣрнистаго водорода, алдегиды вымѣниваютъ содержащійся въ нихъ кислородъ на сѣру. Тѣла, образующіяся этимъ путемъ, соединяются обыкновенно съ избыткомъ сѣрнистаго водорода; но достаточно прилить къ нимъ нѣсколько сѣрной или хлористоводородной кислоты, чтобы получить тіопроизводное алдегида въ свободномъ видѣ, потому что сѣрнистый водородъ, съ которымъ оно было соединено, выдѣлится. Это явленіе замѣчено было на уксусномъ алдегидѣ:

$$C^7H^6O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S = C^7H^6S + H^2O$$

бензойный алдегидъ. сѣрнистый водородъ. тіобензойный алдегидъ. вода.

6) При дѣйствіи хлора или брома на алдегиды образуются продукты металептическаго замѣщенія. Однохлористое и однобромистое производныя алдегидовъ тожественны хлорангидритамъ или бромангидритамъ соотвѣтствующихъ кислотъ; дальнѣйшіе же продукты металептическаго замѣщенія тожественны подобнымъ же производнымъ этихъ галоидангидритовъ.

$$C^2H^4O + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + C^2H^3O,Cl$$

алдегидъ. хлоръ. хлористый водородъ. хлористый ацетилъ.

$$C^2H^4O + 2\left(\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + C^2H^2ClO,Cl$$

алдегидъ. хлоръ. хлористый водородъ. хлористый хлоръ-ацетилъ.

Г. Вюрцъ показалъ, что трехлористые продукты металептическаго замѣщенія алдегидовъ изомерны, но не тожественны, какъ полагали до сихъ поръ, тѣламъ, образующимся при дѣйствіи хлора на безводные спирты (хлораль, хлоръ-амилалъ и т. д.)

7) Всѣ алдегиды вступаютъ съ кислыми сѣрнистокислыми щелочами въ реакцію двойнаго разложенія:

$$C^2H^4O + \left.\begin{matrix}SO''\\Na\\H\end{matrix}\right\} O^2 = \left.\begin{matrix}SO''\\C^2H^3\\Na\end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O$$

уксусный алдегидъ. кислая сѣрнистонатріевая соль. сѣрнистоацетиловый натрій. вода.

Сѣрнистоалдегидныя соли хорошо кристаллизуются и растворяются въ водѣ. Реакція эта, открытая г. Бертанини (Bertagnini), приноситъ большую пользу при отдѣленіи алдегидовъ отъ постороннихъ тѣхъ, съ которыми они смѣшаны.

Кромѣ того, реакція эта до того обща, что можетъ служить вѣрнымъ средствомъ, чтобы узнать, имѣетъ ли испытуемое тѣло отправленія алдегидовъ или нѣтъ.

8) Анилинъ соединяется съ алдегидами, съ выдѣленіемъ воды, образуя діамины, изомерные тѣмъ, которые происходятъ отъ гликолей.

$$2C^2H^4O + 2\left(\left.\begin{matrix}C^6H^5\\H\\H\end{matrix}\right\} N\right) = \left.\begin{matrix}C^2H^4{}''\\C^2H^4{}''\\(C^6H^5)^2\end{matrix}\right\} N + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O\right)$$

уксусный алдегидъ. анилинъ. ? вода.

Дѣйствіе анилина на алдегиды столь же обще, по наблюденіямъ г. Шифа (Schiff), какъ дѣйствіе кислой сѣрнистонатріевой соли, и можетъ, слѣдовательно, также служить средствомъ для опредѣленія алдегиднаго отправленія испытуемаго тѣла.

9) Металлы щелочей растворяются въ алдегидахъ съ выдѣленіемъ водороднаго газа:

$$\underset{\text{алдегидъ.}}{2C^2H^4O} + \underset{\text{калій.}}{\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{водородъ.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{алдегидовый калій.}}{C^2H^3KO}$$

10) При одновременномъ дѣйствіи воды, синеродистоводородной кислоты и соляной кислоты на алдегидъ, образуются: кислота двухатомная и одноосновная высшаго ряда, или амидъ этой кислоты. Изъ алдегидовъ, принадлежащихъ къ порядку жирныхъ кислотъ, всегда образуются амиды; изъ алдегидовъ ароматическаго ряда происходятъ кислоты:

$$\underset{\text{алдегидъ.}}{C^2H^4O} + \underset{\text{синеродистый водородъ.}}{CNH} + \underset{\text{вода.}}{H^2O} = \underset{\text{аланинъ (лактаминовая кислота).}}{C^3H^7NO^2}$$

$$\underset{\text{бензойный алдегидъ.}}{C^7H^6O} + \underset{\text{синеродистый водородъ.}}{CNH} + \underset{\text{вода.}}{H^2O} = \underset{\text{формобензойный аммоній.}}{C^8H^7(NH^4)O^3}$$

11) Алдегиды прямо соединяются съ уксуснымъ ангидритомъ; вѣроятно, что они соединятся и съ другими ангидритами одноосновныхъ кислотъ. Подобныя же соединенія получаются при дѣйствіи уксусносеребряной соли на хлористыя производныя, получаемыя при дѣйствіи пятихлористаго фосфора на алдегиды:

$$\underset{\text{уксусный алдегидъ.}}{C^2H^4O} + \underset{\text{уксусный ангидритъ.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{двухуксусный алдегидъ.}}{C^2H^4O\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O\right)}$$

$$\underset{\text{хлоробензолъ.}}{C^7H^6Cl^2} + \underset{\text{уксусносеребряная соль.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Ag\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{хлористое серебро.}}{2\left(\left.\begin{matrix}Ag\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{двухуксуснобензойный алдегидъ.}}{C^7H^6O\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O\right)}$$

Соединенія эти изомерны двухуксуснымъ эѳирамъ гликолей, и отличаются отъ нихъ тѣмъ, что превращаются при дѣйствіи ѣдкихъ щелочей снова въ алдегиды, тогда какъ послѣднія тѣла, при тѣхъ же условіяхъ, даютъ двухатомные спирты:

$$\underset{\text{двухуксусный алдегидъ.}}{C^2H^4O\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{ѣдкое кали.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{уксуснокалиевая соль.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O\right)}$$

$$+ \underset{\text{вода.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{уксусный алдегидъ.}}{C^2H^4O}$$

$$\underset{\text{двухуксусный гликоль.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^{4\prime\prime}\\(C^2H^3O)^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{ѣдкое кали.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{уксуснокалиевая соль.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{гликоль.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^{4\prime\prime}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2}$$

Особенныя свойства алдегидовъ, принадлежащихъ къ различнымъ рядамъ. — Извѣстны алдегиды, соотвѣтствующіе жирнымъ кислотамъ, общая формула ихъ $C^nH^{2n}O$; другіе алдегиды составлены по общей формулѣ $C^nH^{2n-2}O$ и соотвѣтствуютъ кислотамъ $C^nH^{2n-4}O^2$. Кромѣ того, существуютъ алдегиды, составъ которыхъ соотвѣтствуетъ общимъ формуламъ: $C^nH^{2n-8}O$ и $C^nH^{2n-10}O$; первые изъ нихъ принадлежатъ къ ряду ароматическихъ кислотъ $C^nH^{2n-8}O^2$, вторые къ кислотамъ $C^nH^{2n-10}O^2$.

Свойства алдегидовъ первыхъ двухъ рядовъ одинаковы; то же относится къ алдегидамъ двухъ послѣднихъ рядовъ.

Свойства алдегидовъ, составъ которыхъ соотвѣтствуетъ общимъ формуламъ $C^nH^{2n}O$ и $C^nH^{2n-2}O$.

1) При дѣйствіи спиртнаго раствора ѣдкаго кали алдегиды эти превращаются въ смолистую массу.

2) Они прямо соединяются съ аммоніакомъ, образуя кристаллическія соединенія. Тѣла эти представляютъ собою алдегидъ, въ которомъ одинъ атомъ водорода замѣщенъ аммоніемъ:

$$\underset{\text{уксусный алдегидъ.}}{C^2H^4O} + \underset{\text{аммоніакъ.}}{NH^3} = \underset{\text{алдегидъ-аммоніакъ.}}{C^2H^3(NH^4)O}$$

При дѣйствіи кислотъ на алдегидъ-аммоніаки выдѣляется алдегидъ и образуется аммоніакальная соль.

3) Отъ дѣйствія азотной кислоты алдегиды эти окисляются, но не даютъ продуктовъ нитроваго замѣщенія.

4) Если пропустить чрезъ растворъ этихъ алдегидовъ въ абсолютномъ спиртѣ струю хлористоводороднаго газа, то смѣсь нагрѣвается и образуется тѣло, представляющее собою соединеніе алдегида съ хлористымъ этиломъ:

$$\underset{\text{алдегидъ.}}{C^2H^4O} + \underset{\text{спиртъ.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{хлористый водородъ.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{этилъ-хлоргидринъ алдегида.}}{C^2H^4O\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{вода.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Эти этилъ-хлоргидрины реагируютъ на этиловый натрій, причемъ группа C^2H^5O вступаетъ въ реакцію вмѣсто хлора. Продуктъ этой реакціи есть соединеніе алдегида съ эѳиромъ (окись этила); онъ называется ацеталомъ, если происходитъ отъ обыкновеннаго алдегида:

$$\underset{\text{этилъ-хлоргидринъ алдегида.}}{C^2H^4O\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{этиловый натрій.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Na\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{хлористый натрій.}}{\left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{ацеталъ.}}{C^2H^4O\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O\right)}$$

Тѣла, аналогичныя ацеталу, распадаются, при нагрѣваніи съ уксусною кислотою, на уксусный этилъ и свободный алдегидъ:

$$C^2H^4O\left(\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O\Big) + 2\left(\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O\Big) = 2\left(\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O\Big)$$

АЦЕТАЛЪ. УКСУСНАЯ КИСЛОТА. УКСУСНЫЙ ЭТИЛЪ.

$$+ \ C^2H^4O \ + \ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \ ^{*)}$$

АЛДЕГИДЪ. ВОДА.

5) Ацеталъ и тѣла аналогичныя ему также образуются, хотя и трудно, при дѣйствіи этиловаго натрія на хлористый этилиденъ.

6) Если оставить алдегиды этой группы долгое время въ закупоренномъ сосудѣ, то получимъ цѣлый рядъ полимерныхъ соединеній (акралдегидъ, металдегидъ, паралдегидъ, эладегидъ).

7) Хлористый карбонилъ (хлоръ-окись углерода, фосгенъ) превращаетъ обыкновенный алдегидъ въ хлористое соединеніе, не содержащее кислорода, которое служитъ, какъ мы видѣли, для производства коричной кислоты, путемъ синтеза. Соединеніе это названо хлористымъ ацетеномъ, а реакція открыта въ 1859 году г. Гарницкимъ. Весьма вѣроятно, что остальные алдегиды этой группы, подъ вліяніемъ этого реактива, дадутъ продукты аналогичные хлористому ацетену.

$$C^2H^4O + \left.\begin{matrix}CO''\\Cl^2\end{matrix}\right\} = CO^2 + \left.\begin{matrix}C^2H^3\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

АЛДЕГИДЪ. ХЛОРИСТЫЙ КАРБОНИЛЪ. УГЛЕКИСЛЫЙ ГАЗЪ. ХЛОРИСТЫЙ АЦЕТЕНЪ. ХЛОРИСТЫЙ ВОДОРОДЪ.

8) При сильномъ окисленіи алдегидовъ порядка $C^nH^{2n-2}O$, всегда образуется, кромѣ соотвѣтствующей кислоты $C^nH^{2n-2}O^2$, небольшое количество насыщенной кислоты, принадлежащей къ ряду $C^nH^{2n}O^2$. При окисленіи, напр., акролеина (акриловаго алдегида) C^3H^4O, образуется не только акриловая кислота $C^3H^4O^2$, но и кислота уксусная $C^2H^4O^2$.

9) При нагрѣваніи съ ѣдкою известью алдегиды превращаются въ известковыя соли соотвѣтствующихъ кислотъ, и выдѣляется соотвѣтствующій спиртъ.

$$4C^5H^{10}O + \left.\begin{matrix}Ca''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}(C^5H^9O)^2\\Ca''\end{matrix}\right\}O^2 + 2C^5H^{12}O$$

ВАЛЕРІАНОВЫЙ АЛДЕГИДЪ. ИЗВЕСТЬ. ВАЛЕРІАНОИЗВЕСТКОВАЯ СОЛЬ. АМИЛОВЫЙ СПИРТЪ.

*) Эта реакція еще не подтверждена опытомъ.

Свойства алдегидовъ, соответствующихъ общимъ формуламъ $C^nH^{2n-8}O$ и $C^{2n}H^{n-10}O$.

1) Спиртный растворъ ѣдкаго кали не превращаетъ алдегиды этихъ порядковъ въ смолистыя массы, но дѣйствуетъ на нихъ, какъ ѣдкая известь на алдегиды предъидущей группы.

$$2C^7H^6O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^7H^5O\\K\end{matrix}\right\}O + C^7H^8O$$ (Канницаро)

бензойный алдегидъ. — ѣдкое кали. — бензойный калій. — бензойный спиртъ.

2) Соединеніе аммоніака съ алдегидами этой группы сопровождается отдѣленіемъ воды; при этомъ реагируютъ три частицы алдегида и двѣ частицы аммоніака. Продукты реакціи называются гидрамидами.

$$3C^7H^6O + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N\right) = \left.\begin{matrix}C^7H^{6''}\\C^7H^{6''}\\C^7H^{6''}\end{matrix}\right\}N^2 + 3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

бензойный алдегидъ. — аммоніакъ. — гидробензамидъ. — вода.

Гидрамиды, при кипяченіи съ разведенными кислотами, снова принимаютъ элементы воды, образуя аммоніакальную соль и свободный алдегидъ. Но при нагрѣваніи съ растворомъ ѣдкаго кали они превращаются въ изомерные алкалоиды; изъ гидробензамида при этомъ условіи получается амаринъ $N^2C^{21}H^{18}$.

3) Одноводная азотная кислота превращаетъ алдегиды этой группы въ продукты нитроваго замѣщенія:

$$C^7H^6O + \left.\begin{matrix}NO^2\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + C^7H^5(NO^2)O$$

бензойный алдегидъ. — азотная кислота. — вода. — нитробензойный алдегидъ.

4) Алдегиды этой группы сами собою не превращаются въ соединенія полимерныя; чистый бензойный алдегидъ, однако, легко превращается въ кристаллическую массу, если его смѣшать со спиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали, къ которому прибавлено нѣсколько капель синильной кислоты. Это полимерное видоизмѣненіе бензойнаго алдегида извѣстно подъ названіемъ бензоина; вѣсъ частицы его въ два раза болѣе вѣса частицы горькоминдальнаго масла (бензойнаго алдегида).

$$2C^7H^6O = C^{14}H^{12}O^2$$

бензойный алдегидъ. — бензоинъ.

Пропуская пары бензоина чрезъ накаленную трубку, получимъ вновь бензойный алдегидъ. Кипящій растворъ ѣдкаго кали превращаетъ его въ каліевую соль бензиловой кислоты $C^{10}H^{11}KO^3$.

Остальные алдегиды этой группы, быть можетъ, подвергаются подобнымъ же реакціямъ.

5) При одновременномъ дѣйствіи хлористаго водорода и абсолютнаго спирта на бензойный алдегидъ не образуется этилъ-хлоргидрина. Соединеніе, имѣющее составъ этилъ-хлоргидрина бензойнаго алдегида, получается при дѣйствіи спиртоваго раствора ѣдкаго кали на двухлористый толуэнъ:

$$C^7H^6Cl^2 + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^7H^6Cl\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$$

двухлористый толуэнъ. спиртъ. ѣдкое кали. вода. хлористый калій. ?

Тѣло, добытое этимъ путемъ, не аналогично этилъ-хлоргидрину уксуснаго алдегида и при дѣйствіи этиловаго натрія не превращается въ продуктъ, аналогичный ацеталу.

6) Можно, впрочемъ, и для бензойнаго ряда получить соединеніе аналогичное ацеталу; для этого подвергаютъ хлоробензолъ дѣйствію этиловаго натрія:

$$C^7H^6Cl^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Na\end{matrix}\right\}O\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + C^7H^6O\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O\right)$$

хлоробензолъ. этиловый натрій. хлористый натрій. бензойный ацеталъ.

7) Бензойный ацеталъ, при нагрѣваніи до 100°, превращается въ бензойный алдегидъ и уксусный этилъ (Канницаро).

8) При окисленіи алдегидовъ, принадлежащихъ къ ряду $C^nH^{2n-10}O$, образуются кислоты, соотвѣтствующія имъ $C^nH^{2n-10}O^2$, и кислоты ряда $C^nH^{2n-8}O^2$. Коричный алдегидъ C^9H^8O, напр., даетъ при окисленіи коричную кислоту $C^9H^8O^2$ и кислоту бензойную $C^7H^6O^2$.

9) Не извѣстно, дѣйствуетъ ли хлористый карбонилъ на алдегиды этой группы.

Раціональныя формулы и строеніе алдегидовъ. — Нѣтъ возможности придумать для алдегидовъ такую раціональную формулу, которая служила бы выраженіемъ всѣхъ реакцій, къ которымъ эти тѣла способны, не усложняя ся до чрезвычайности. Но съ усложненіемъ формулы теряется одно изъ важнѣйшихъ удобствъ, ими доставляемыхъ, т. е. теряется возможность представить въ простомъ выраженіи различныя реакціи, къ которымъ тѣло способно. Если, взирая на частицу съ одной опредѣленной точки зрѣнія, можно предвидѣть только нѣкоторое число реакцій, то удобнѣе смотрѣть на изучаемое тѣло съ нѣсколькихъ различныхъ точекъ зрѣнія, или, говоря другими словами, лучше изобразить составъ его въ различныхъ раціональныхъ формулахъ.

Намъ кажется, что неизбѣжно, при нынѣшнемъ состояніи науки, допустить для алдегидовъ три раціональныя формулы:

$$R''O, \qquad \left.\begin{matrix} R''-H \\ H \end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix} (R''-H)O \\ H \end{matrix}\right\}.$$

Примѣнивъ эти формулы къ изученію свойствъ обыкновеннаго алдегида C^2H^4O, мы будемъ въ состояніи изобразить составъ его въ слѣдующихъ раціональныхъ формулахъ:

$$C^2H^{4''}O \qquad \left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ H \end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ H \end{matrix}\right\}$$

ОКИСЬ ЭТИЛИДЕНА. ГИДРАТЪ ВИНИЛА. ВОДОРОДИСТЫЙ АЦЕТИЛЪ.

Первая формула $C^2H^{4''}O$ соотвѣтствуетъ: 1) реакціи пятихлористаго фосфора на алдегидъ:

$$C^2H^{4''}O + PCl^3Cl^2 = PCl^3O + C^2H^{4''}Cl^2$$

АЛДЕГИДЪ. ПЯТИХЛОРИСТЫЙ ФОСФОРЪ. ХЛОРЪ-ОКИСЬ ФОСФОРА. ХЛОРИСТЫЙ ЭТИЛИДЕНЪ.

2) Дѣйствію алдегида на фенилъ-аминъ (анилинъ), такъ какъ при этой реакціи радикалъ этилиденъ $C^2H^{4''}$ замѣщаетъ собою H^2:

$$2C^2H^{4''}O + 2NC^6H^5.H^2 = \left.\begin{matrix} C^2H^{4''} \\ C^2H^{4''} \\ (C^6H^5)^2 \end{matrix}\right\}N^2 + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O$$

АЛДЕГИДЪ. ФЕНИЛЪ-АМИНЪ. ДИФЕНИЛОВЫЙ ДІЭТИЛИДЕНЪ-ДІАМИДЪ. ВОДА.

3) Непосредственному соединенію алдегида съ кислотными ангидритами и соединенію его съ эѳирами:

$$C^2H^{4''}O + \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^3O \end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix} C^2H^{4''} \\ (C^2H^3O)^2 \end{matrix}\right\}O^2$$

АЛДЕГИДЪ. УКСУСНЫЙ АНГИДРИТЪ. АЦЕТАЛЪ.

Формула $\left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ H \end{matrix}\right\}O$ даетъ отчетъ: 1) о реакціи алдегида на кислыя сѣрнистощелочныя соли:

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ H \end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix} SO'' \\ Na \\ H \end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix} SO'' \\ C^2H^3 \\ Na \end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O$$

АЛДЕГИДЪ. КИСЛАЯ СѢРНИСТО-НАТРІЕВАЯ СОЛЬ. СѢРНИСТОНАТРІЕВЫЙ АЛДЕГИДЪ. ВОДА.

2) О превращеніи алдегида въ спиртъ, при посредствѣ водороднаго газа:

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ H \end{matrix}\right\}O + H^2 = \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\}O$$

АЛДЕГИДЪ. ВОДОРОДЪ. СПИРТЪ.

3) О дѣйствіи хлористаго карбонила на алдегидъ:

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ H \end{matrix}\right\}O + CO''Cl^2 = CO''O + HCl + \left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

алдегидъ. хлористый карбонилъ. углекислый газъ. хлористый водородъ. хлористый ацетенъ.

Формула $\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ H \end{matrix}\right\}$ примѣнима къ пониманію: 1) превращенія алдегида въ уксусную кислоту путемъ окисленія:

$$2\left(\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ H \end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\} = 2\left(\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ H \end{matrix}\right\}O\right)$$

алдегидъ. кислородъ. уксусная кислота.

2) Превращенія этого тѣла въ уксусный калій, съ выдѣленіемъ водороднаго газа, подъ вліяніемъ расплавленнаго ѣдкаго кали:

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ H \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ K \end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}$$

алдегидъ. ѣдкое кали. уксусный калій. водородъ.

Есть, наконецъ, и такія реакціи, которыя равно хорошо выражаются двумя различными раціональными формулами:

Дѣйствіе сѣрнистаго водорода на алдегидъ понятно изъ формулъ $C^2H^4{}''O$ и $\left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ H \end{matrix}\right\}O$:

$$C^2H^4{}''O + H^2S = C^2H^4{}''S + H^2O$$

алдегидъ. сѣрнистый водородъ. сѣрнистый этилиденъ. вода.

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ H \end{matrix}\right\}O + H^2S = \left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ H \end{matrix}\right\}S + H^2O$$

алдегидъ. сѣрнистый водородъ. тіоалдегидъ. вода.

Вытѣсненіе водорода алдегида дѣйствіемъ щелочныхъ металловъ понятно изъ формулъ $\left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ H \end{matrix}\right\}O$ и $\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ H \end{matrix}\right\}$

$$2\left(\left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ H \end{matrix}\right\}O\right) + \left(\left.\begin{matrix} K \\ K \end{matrix}\right\}\right) = 2\left(\left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ K \end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}$$

алдегидъ. калій. алдегидовый калій. водородъ.

$$2\left(\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ H \end{matrix}\right\}\right) + \left(\left.\begin{matrix} K \\ K \end{matrix}\right\}\right) = 2\left(\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ K \end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}$$

алдегидъ. калій. ацетиловый калій. водородъ.

Вышеприведенныя формулы весьма удовлетворительно объясняютъ реакціи, къ которымъ алдегиды способны, но не даютъ яснаго поня-

тія о строеніи этихъ тѣлъ. Вопросы, касающіеся строенія тѣлъ, разрѣшаются съ большимъ только трудомъ; мы, не смотря на то, приступимъ къ нимъ, чтобы дать себѣ отчеть о многочисленныхъ соединеніяхъ изомерныхъ алдегидамъ.

Независимо отъ изомеріи съ кетонами, о которой мы будемъ говорить впослѣдствіи, каждый алдегидъ изомеренъ: 1) гликолевому ангидриту того же ряда, и 2) спирту, насыщенному или ненасыщенному, изологичному тому спирту, отъ котораго алдегидъ происходитъ:

C^2H^4O	C^2H^4O	C^2H^4O
алдегидъ.	окись этилена.	ацетиловый спиртъ.

Какъ объяснить себѣ различіе въ свойствахъ трехъ этихъ тѣлъ изъ различнаго строенія частицъ ихъ?

Чтобы разрѣшить этотъ вопросъ, разсмотримъ, первоначально, гликолевый ангидритъ. Это тѣло, безъ сомнѣнія, происходитъ отъ гликоля

```
H ────┐
  ────┤ O
C ────┐
  ────}H
  ────┘
H{────┤ C
  ────┤
O ────┤ H
```

чрезъ выдѣленіе H^2O. Сообразивъ, что окись этилена не содержитъ типическаго водорода, между тѣмъ какъ гликоль содержитъ его въ количествѣ двухъ атомовъ, мы придемъ къ заключенію, что выдѣлившаяся вода содержитъ оба атома типическаго водорода изъ гликоля, соединенные съ однимъ изъ атомовъ кислорода, заключавшагося въ этомъ тѣлѣ. Основываясь на этомъ должно графически изобразить строеніе окиси этилена одною изъ этихъ фигуръ:

```
   α ──┐              ┌── β
  ─────┤ O         C ─────}H²
C ─────}H     или    ─────┘
  ─────┘          H²{─────┤ C
H{─────┤ C           ─────┤
  ─────┘          O ── α
   β ──
```

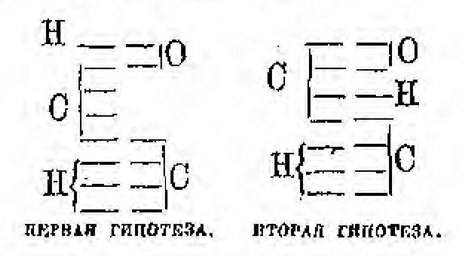
изъ которыхъ видно, что въ окиси этилена находятся два ненасыщенные центра притяженія, одинъ β въ одномъ изъ атомовъ углерода, другой α въ атомѣ кислорода.

Алдегидъ происходитъ не отъ гликоля, а отъ спирта путемъ окисленія; изобразимъ графически частицу спирта

H O
C H2
H3 C

Какъ образуется алдегидъ изъ спирта? На вопросъ этотъ можно отвѣтить двумя гипотезами: кислородъ, не нарушая взаимной группировки атомовъ, отнимаетъ у спирта два атома водорода не типическаго въ α или въ β. Въ такомъ случаѣ нужно допустить, что алдегидъ содержитъ атомъ кислорода и атомъ типическаго водорода, находившіеся въ спиртѣ, или, говоря другими словами, кислородъ алдегида есть кислородъ присоединенный, и, слѣдовательно, типическій.

Но можно также предположить, что образованіе воды идетъ на счетъ типическаго кислорода спирта, соединяющагося, для этой цѣли, съ атомомъ водорода типическаго и съ атомомъ нетипическаго водорода ближайшимъ къ нему, и что кислородъ, примыкающій къ частицѣ извнѣ, насыщаетъ два свободные центра притяженія, заключающіеся въ остаткѣ. Основываясь на двухъ этихъ гипотезахъ должно выразить строеніе алдегида въ слѣдующихъ фигурахъ:



ПЕРВАЯ ГИПОТЕЗА. ВТОРАЯ ГИПОТЕЗА.

Первая изъ этихъ гипотезъ кажется болѣе вѣроятною, потому что она придаетъ алдегиду характеръ ненасыщеннаго соединенія, объясняя этимъ способность его легко соединяться съ кислородомъ и водородомъ.

Вторая гипотеза эту особенность алдегидовъ не объясняетъ, потому, что въ ней алдегидъ является тѣломъ насыщеннымъ. Руководясь соображеніями, основанными на изслѣдованіи законовъ атомныхъ объемовъ, г. Коппъ допускаетъ, что кислородъ, заключающійся въ алдегидахъ, есть кислородъ металептическій. Такъ какъ въ настоящее время нѣтъ возможности сомнѣваться въ точности законовъ г. Коппа объ атомныхъ объемахъ, съ которыми мы познакомимся въ концѣ сочиненія, то должно отказаться отъ желанія разъяснить важнѣйшія изъ реакцій алдегидовъ.

Но, какъ бы то ни было, какъ та, такъ и другая гипотеза удовле-

творительно поясняютъ изомерію алдегида и окиси этилена. Кислородъ, заключающійся въ окиси этилена, есть присоединенный, и всѣ четыре атома водорода, въ этомъ тѣлѣ, соединены съ углеродомъ; въ алдегидѣ же одинъ изъ атомовъ водорода соединенъ съ кислородомъ (первая гипотеза), или кислородъ, заключающійся въ немъ, есть металептическій (вторая гипотеза). Въ томъ и другомъ случаѣ частица алдегида, относительно строенія, различна отъ частицы окиси этилена.

Намъ остается объяснить различіе въ строеніи алдегида отъ изомернаго ему ацетиленоваго спирта. Допустивъ вторую изъ вышеприведенныхъ гипотезъ о строеніи алдегида, мы тотчасъ поймемъ эту изомерію, взявъ въ разсужденіе, что ацетиловый спиртъ непремѣнно содержитъ одинъ атомъ типическаго водорода, между тѣмъ какъ алдегидъ подобнаго водорода не содержитъ. Строенія частицъ трехъ этихъ изомеровъ могутъ быть, слѣдовательно, изображены въ слѣдующихъ фигурахъ:

C, O, H, H, C	C, O, H, H, C	H, O, C, H, C
окись этилена.	алдегидъ.	ацетиловый спиртъ.

Понявъ изомерію этихъ трехъ тѣлъ, мы однако нисколько не разрѣшили поставленный нами вопросъ относительно строенія алдегидовъ, потому что въ настоящее время нѣтъ возможности рѣшительно высказаться въ пользу одной изъ вышеприведенныхъ гипотезъ.

Въ настоящее время извѣстны слѣдующіе алдегиды:

1) Изъ порядка жирныхъ кислотъ:

Уксусный алдегидъ	C^2H^4O
Пропіоновый алдегидъ	C^3H^6O
Масляный алдегидъ	C^4H^8O
Валеріяновый алдегидъ	$C^5H^{10}O$
. . . .	
Энантовый алдегидъ	$C^7H^{14}O$
Каприловый алдегидъ	$C^8H^{16}O$

Эти алдегиды составлены по общей формулѣ $C^nH^{2n}O$.

Муравьиный алдегидъ CH^2O не существуетъ, а эѳирное масло, извлекаемое изъ руты (Ruta graveolens) (вѣроятно, кетонъ рутовой кислоты), едва ли можетъ быть причислено къ алдегидамъ, такъ какъ

оно не соединяется съ анилиномъ и съ кислою сѣрнистонатріевою солью.

2) Изъ ряда ацетиловаго спирта и гомологовъ его извѣстенъ:

Акриловый алдегидъ или акролеинъ C^3H^4O. Что же касается соединенія $C^5H^{10}O$, заключающагося въ эѳирномъ маслѣ римской ромашки, то его едва ли слѣдуетъ отнести къ алдегидамъ, потому что оно съ кислою сѣрнистонатріевою солью не соединяется.

3) Изъ ряда ароматическаго:

Бензойный алдегидъ, или горькоминдальное масло . C^7H^6O
Толуиновый алдегидъ . . . . C^8H^8O
. . . .
Куминовый алдегидъ . . . . $C^{10}H^{12}O$

Они составлены по общей формулѣ $C^nH^{2n-8}O$.

4) Изъ ряда коричной кислоты:

Коричный алдегидъ, или эѳирное масло корицы C^9H^8O. Алдегиды рядовъ промежуточныхъ, лежащихъ между акролеиномъ и алдегидами ароматическими, по настоящее время не извѣстны. Обыкновенная камфора $C^{10}H^{16}O$ считается нѣкоторыми химиками за алдегидъ камфарнаго спирта $C^{10}H^{18}O$, но едва ли взглядъ этотъ основателенъ, такъ какъ камфора при нагрѣваніи съ ѣдкимъ кали не выдѣляетъ водорода и не даетъ соотвѣтствующей кислоты, но прямо соединяется съ ѣдкимъ кали, образуя соль камфолевой кислоты, не принадлежащей къ ряду камфоры.

Сверхъ того, камфора не соединяется ни съ анилиномъ, ни съ кислою сѣрнистонатріевою солью.

Въ заключеніе замѣтимъ, что камфора поглощаетъ, при дѣйствіи окисляющихъ средствъ, не одинъ, а три атома кислорода.

Уксусный алдегидъ есть жидкость безцвѣтная, удобоподвижная, съ пріятнымъ, нѣсколько удушливымъ запахомъ.

Онъ кипитъ при 20°, имѣетъ удѣльный вѣсъ = 0,801 при 0°, и растворяется въ водѣ, спиртѣ и эѳирѣ.

Способъ добыванія его по методѣ Штедлера описанъ въ Органической Химіи Д. Менделѣева, изданіе второе, стр. 117, а чертежъ аппарата можно найти въ сочиненіи Wurtz: Traité-élémentaire de Chimie médicale, 1865, стр. 243, т. II.

Бензойный алдегидъ, или горькоминдальное масло, получается путемъ броженія изъ амигдалина, заключающагося въ горькихъ миндаляхъ.

Онъ представляетъ безцвѣтную жидкость, горькожгучаго вкуса, съ пріятнымъ запахомъ. Онъ тяжелѣе воды, удѣльный вѣсъ его при 15° = 1,054, кипитъ при 180°. Для растворенія его потребны 30 частей воды; въ спиртѣ и эѳирѣ онъ растворяется во всѣхъ пропор-

ціяхъ. Чтобы изъ горькоминдальнаго масла удалить примѣсь синильной кислоты оставляютъ его, на нѣкоторое время, въ соприкосновеніе съ водою и окисью ртути и потомъ перегоняютъ.

Алдегиды двухатомныхъ кислотъ.

Съ точки зрѣнія теоріи должно допустить, что каждому двухатомному спирту соотвѣтствуютъ два алдегида, изъ которыхъ одинъ образуется чрезъ выдѣленіе двухъ, а другой — четырехъ атомовъ водорода. Но на самомъ дѣлѣ очень немногія изъ этихъ тѣлъ извѣстны.

Алдегиды, образующіеся изъ гликолей чрезъ выдѣленіе H^2. — Сюда относятся: салициловый алдегидъ $C^7H^6O^2$, анисовый алдегидъ $C^8H^8O^2$ и фурфуроль (масло отрубей) $C^5H^4O^2$.

Салициловый алдегидъ есть одинъ изъ продуктовъ окисленія салигенина $C^7H^8O^2$, тѣла изомернаго бензойному гликолю.

Фурфуроль получается при окисленіи сахара и крахмала смѣсью перекиси марганца и сѣрной кислоты, и при перегонкѣ древесныхъ опилокъ, сѣмянъ, муки и проч. съ слабою сѣрною кислотою, или съ растворомъ хлористаго цинка. Фурфуроль есть безцвѣтная жидкость, кипящая при 165°; онъ имѣетъ запахъ горькихъ миндалей и корицы. Это соединеніе есть алдегидъ пирослизевой кислоты (Гераръ).

Анисовый алдегидъ получается при окисленіи анисоваго масла $C^{10}H^{12}O$, какъ видно изъ уравненія:

$$\underset{\text{анисовое масло.}}{C^{10}H^{12}O} + \underset{\text{кислородъ.}}{3\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\Big)} = \underset{\text{анисовый алдегидъ.}}{C^8H^8O^2} + \underset{\text{щавелевая кислота.}}{C^2H^2O^4} + \underset{\text{вода.}}{H^2O}$$

Каждый изъ этихъ алдегидовъ можетъ соединяться съ кислородомъ, и превращаться въ кислоту двухатомную и одноосновную:

$$\underset{\text{фурфуроль.}}{2C^5H^4O^2} + \underset{\text{кислородъ.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{пирослизевая кислота.}}{2C^5H^4O^3}$$

$$\underset{\text{салициловый алдегидъ.}}{2C^7H^6O^2} + \underset{\text{кислородъ.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{салициловая кислота.}}{2C^7H^6O^3}$$

$$\underset{\text{анисовый алдегидъ.}}{2C^8H^8O^2} + \underset{\text{кислородъ.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{анисовая кислота.}}{2C^8H^8O^3}$$

Два изъ нихъ, именно: анисовый алдегидъ и салициловый алдегидъ, могутъ прямо соединяться съ водородомъ, образуя анисовый спиртъ и салигенинъ:

$$C^7H^6O^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = C^7H^8O^2$$

салициловый алдегидъ. водородъ. салигенинъ.

$$C^8H^8O^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = C^8H^{10}O^2$$

анисовый алдегидъ. водородъ. анисовый спиртъ.

Фурфуроль не былъ еще подверженъ дѣйствію водороднаго газа in statu nascenti.

Мы уже видѣли, что анисовый спиртъ есть, вѣроятно, не что иное, какъ однометиловый бензилъ-гликоль; въ такомъ случаѣ анисовый алдегидъ представляетъ собою оксибензойный алдегидъ, въ которомъ одинъ атомъ водорода замѣщенъ CH^3.

Салициловый алдегидъ, очевидно, изомеренъ оксибензойному алдегиду; онъ при окисленіи даетъ салициловую кислоту, которая не тожественна оксибензойной. Основываясь на этихъ фактахъ, мы утверждаемъ, что салигенинъ, соотвѣтствующій салициловымъ: алдегиду и кислотѣ, изомеренъ бензилъ-гликолю, соотвѣтствующему оксибензойной кислотѣ.

Фурфуроль, анисовый алдегидъ и салициловый алдегидъ соединяются съ аммоніакомъ точно такъ же, какъ алдегиды ароматическаго ряда одноатомныхъ кислотъ, т. е. при этой реакціи три частицы этихъ тѣлъ соединяются съ двумя частицами аммоніака и выдѣляются три частицы воды:

$$3C^5H^4O^2 + 2NH^3 = C^{15}H^{12}N^2O^3 + 3H^2O$$

фурфуроль аммоніакъ. фурфурамидъ. вода.

При дѣйствіи ѣдкихъ щелочей или при нагрѣваніи, аммоніачныя производныя фурфуроля и анисоваго алдегида превращаются въ тѣла изомерныя, называемыя: анисинъ и фурфуринъ. Анисинъ образуется при нагрѣваніи аммоніачнаго производнаго анисоваго алдегида до 165°, а фурфуринъ при дѣйствіи раствора щелочи на фурфурамидъ. Аммоніачное производное салициловаго алдегида подобному измѣненію ни въ какомъ случаѣ не подвергается.

Салициловый алдегидъ вступаетъ съ основаніями въ реакцію двойнаго разложенія, образуя соединенія, называемыя салицилитами.

$$C^7H^6O^2 + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = C^7H^5KO^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

салициловый алдегидъ. — ѣдкое кали. — калиевый салицилитъ. — вода.

Алдегиды: анисовый и салициловый, вступаютъ съ кислыми сѣрнистокислыми щелочами въ реакцію двойнаго разложенія, образуя кристаллическія соединенія, представляющія сѣрнистую соль, въ которой водородъ замѣщенъ одноатомными остатками $\left(\left.\begin{matrix}C^7H^4O''\\H\end{matrix}\right\}O\right)'$ и $\left(\left.\begin{matrix}C^8H^6O''\\H\end{matrix}\right\}O\right)'$.

Гг. Шваннертъ и Шульцъ показали, что фурфуролъ также даетъ кристаллическое соединеніе съ $HNaSO^3$.

Изъ этихъ соединеній снова можно выдѣлить алдегидъ въ свободномъ состояніи, если ихъ нагрѣть съ водою и углещелочною солью.

Одинъ изъ алдегидовъ этой группы, именно анисовый алдегидъ удалось получить путемъ сухой перегонки смѣси известковыхъ солей анисовой и муравьиной кислотъ.

Алдегиды эти происходятъ отъ соотвѣтствующихъ кислотъ чрезъ замѣщеніе группы HO атомомъ водорода:

$$\left.\begin{matrix}C^7H^4O''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 - HO + H = \left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}C^7H^4O\\H\end{matrix}\right\}O\right)\\H\end{matrix}\right\}$$

салициловая кислота. — водородъ. — салициловый алдегидъ.

Алдегиды, происходящіе отъ гликолей чрезъ выдѣленіе H^4. — Алдегиды этого порядка соединяются съ O^2, превращаясь въ кислоты двухатомныя и двухосновныя:

$$C^2H^2O^2 + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^2O^2{}''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$$

второй алдегидъ гликоля. — кислородъ. — щавелевая кислота.

Эти алдегиды также соединяются съ аммоніакомъ, съ выдѣленіемъ воды; при этомъ образуется ненасыщенный амидъ:

$$3C^2H^2O^2 + 4NH^3 = 6\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}C^2H^{2\,IV}\\C^2H^{2\,IV}\\C^2H^{2\,IV}\end{matrix}\right\}N^4$$

второй алдегидъ гликоля. — аммоніакъ. — вода. — гликозинъ.

Въ настоящее время извѣстенъ только одинъ алдегидъ этой группы, именно: второй алдегидъ обыкновеннаго гликоля, извѣстный подъ на-

званіемъ гліоксаля. Составъ его есть $C^2H^2O^2$. Гліоксаль не удалось, впрочемъ, получить изъ соотвѣтствующаго гликоля; до сихъ поръ его добываютъ, путемъ окисленія, изъ обыкновеннаго спирта. Изучая свойства этого тѣла, приходимъ къ заключенію, что его должно отнести къ алдегидамъ этой группы.

КЕТОНЫ.

Добываніе. — *Первый способъ.* — Тѣла эти получаются при сухой перегонкѣ известковыхъ солей одноатомныхъ кислотъ:

$$\left.\begin{matrix}(C^2H^3O)^2\\ Ca''\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}CO''\\ Ca''\end{matrix}\right\}O^2 + C^3H^6O$$

уксусноизвестковая соль. углеизвестковая соль. ацетонъ.

Второй способъ. — Г. Фрейндъ (Freund) нашелъ, что кетоны получаются при дѣйствіи цинкметила или цинкэтила на хлорангидриты кислотъ:

$$\left.\begin{matrix}(CH^3)^2\\ Zn''\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\ Cl\end{matrix}\right\}\right) = \underbrace{2\left[\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\ CH^3\end{matrix}\right\} = C^3H^6O\right]} + \left.\begin{matrix}Zn''\\ Cl^2\end{matrix}\right\}$$

цинкметилъ. хлористый ацетилъ. ацетонъ. хлористый цинкъ.

Подвергая сухой перегонкѣ известковыя соли уксусной кислоты и кислотъ гомологичныхъ ей, мы получимъ кетоны, имѣющіе слѣдующій составъ:

кислоты.		
$C^2H^4O^2$	образуютъ	C^3H^6O
$C^3H^6O^2$	„	$C^5H^{10}O$
$C^4H^8O^2$	„	$C^7H^{14}O$
$C^5H^{10}O^2$	„	$C^9H^{18}O$.

Изъ этого сопоставленія видно, что два послѣдующіе кетона различаются, по составу, не на CH^2, какъ это свойственно двумъ сосѣднимъ членамъ гомологическаго ряда, но на $2CH^2$; должно, слѣдовательно, допустить существованіе кетоновъ, съ такимъ, составомъ, который позволилъ бы помѣстить ихъ между двумя послѣдующими членами вышеприведеннаго неполнаго ряда.

Между кетонами: C^3H^6O и $C^5H^{10}O$ должно вставить кетонъ состава C^4H^8O; такія тѣла дѣйствительно существуютъ. Ихъ называютъ смѣшанными кетонами, потому что они добываются при перегонкѣ смѣси, состоящей изъ известковыхъ солей двухъ соотвѣтствующихъ кислотъ

$$\left.\begin{matrix}(C^2H^3O)^2\\Ca''\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}(C^3H^5O)^2\\Ca''\end{matrix}\right\}O^2 = 2C^4H^8O + \left.\begin{matrix}CO''\\Ca''\end{matrix}\right\}O^2$$

уксусноизвестковая соль. пропионово-известковая соль. кетонъ уксусно-пропионовый. углеизвестковая соль.

Подобные же кетоны могутъ быть получены также по способу г. Фрейнда,

$$2\left(\begin{matrix}C^2H^3O\\Cl\end{matrix}\right) + \left.\begin{matrix}Zn''\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Zn''\\Cl^2\end{matrix}\right| + 2\left[\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^5\end{matrix}\right\} = C^4H^8O\Big]$$

хлористый ацетилъ. цинкъ-этилъ. хлористый цинкъ. уксуснопропионовый кетонъ.

Кромѣ того, смѣшанные кетоны образуются, какъ второстепенные продукты, при перегонкѣ известковыхъ солей такихъ кислотъ, частица которыхъ довольно сложна, напр., при перегонкѣ маслянокзвестковой соли.

Свойства. — Хотя по настоящее время открыто уже много кетоновъ, но изъ нихъ хорошо изслѣдованъ только уксусный кетонъ, называемый обыкновенно ацетономъ C^3H^6O. Мы остановимся на изученіи свойствъ этого тѣла, полагая, что и остальные члены этого класса покажутъ подобныя же свойства.

Чистый ацетонъ есть жидкость безцвѣтная, съ пріятнымъ запахомъ; онъ растворяется въ водѣ, спиртѣ и эфирѣ во всѣхъ пропорціяхъ и кипитъ при 56°. Удѣльный вѣсъ его при 0° = 0,814.

1) При дѣйствіи окисляющихъ средствъ ацетонъ не поглощаетъ кислорода. Этимъ свойствомъ онъ явственно отличается отъ алдегида.

2) Водородъ, въ моментъ образованія, соединяется съ ацетономъ, образуя тѣло, которое содержитъ двумя атомами водорода болѣе, чѣмъ ацетонъ;

$$C^3H^6O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right| = C^3H^8O.$$

ацетонъ. водородъ.

Образовавшееся тѣло, впрочемъ, не тожественно спирту, имѣющему одинаковый съ нимъ составъ. Извѣстно, что спирты, при окисленіи, даютъ алдегиды, между тѣмъ какъ вышеполученное тѣло, при тѣхъ же условіяхъ, снова производитъ ацетонъ.

Если вспомнить, что пропиловый спиртъ, добытый г. Бертло, при помощи пропилена, имѣетъ такія же свойства, какъ соединеніе, полученное при дѣйствіи водорода на ацетонъ, и что, работая по способу г. Бертло, обыкновенно получаютъ псевдо-спирты, то можно бы предположить, что и кетоны, при дѣйствіи на нихъ водорода, in statu nascenti, производятъ псевдо-спирты.

Въ то время, когда ацетонъ соединяется съ водородомъ, въ другой порціи этого тѣла происходитъ реакція двухъ частицъ другъ на друга и одновременное соединеніе съ водородомъ. Вслѣдствіе этого образуется новое тѣло, называемое пинакономъ, которое, быть можетъ, имѣетъ отправленіе двухатомнаго спирта:

$$2(C^3H^6O) + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = C^6H^{14}O^2$$

ацетонъ. водородъ. пинаконъ.

3) При совокупномъ дѣйствіи ціанистаго водорода, воды и хлористаго водорода, ацетонъ превращается въ кислоту, изомерную или тожественную оксимасляной кислотѣ:

$$C^3H^6O + CNH + 2H^2O + HCl = C^4H^8O^3 + NH^4Cl.$$

ацетонъ. ціанистый водородъ. вода. хлористый водородъ. ацетоновая кислота. хлористый аммоній.

4) При нагрѣваніи до 100° ацетонъ соединяется съ аммоніакомъ съ выдѣленіемъ воды, и образуется основаніе, называемое ацетониномъ, которое такъ же относится къ ацетону, какъ амаринъ (изомеръ гидробензамида) къ бензойному алдегиду.

$$3C^3H^6O + 2NH^3 = \left.\begin{matrix}C^3H^{6\prime\prime}\\C^3H^{6\prime\prime}\\C^3H^{6\prime\prime}\end{matrix}\right\} N^2 + 3H^2O$$

ацетонъ. аммоніакъ. ацетонинъ. вода.

5) Анилинъ съ ацетономъ не соединяется. Реактивъ этотъ можетъ служить средствомъ для отличія кетоновъ отъ алдегидовъ.

6) Кислая сѣрнистонатріевая соль относится къ ацетону, какъ къ алдегидамъ, т. е. она образуетъ кристаллическія соединенія, растворимыя въ водѣ:

$$C^3H^6O + \left.\begin{matrix}SO''\\H\\Na\end{matrix}\right\} O^2 = \left.\begin{matrix}SO''\\C^3H^5\\Na\end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O$$

ацетонъ. кислая сѣрнистонатріевая соль. сѣрнистонатріевый ацетонъ. вода.

При дѣйствіи ѣдкихъ щелочей на эти соединенія, выдѣляется ацетонъ въ свободномъ состояніи.

$$\left.\begin{matrix}SO''\\C^3H^5\\Na\end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix}SO''\\Na\\Na\end{matrix}\right\} O^2 + C^3H^6O$$

сѣрнистонатріевый ацетонъ. ѣдкій натръ. сѣрнистонатріевая соль. ацетонъ.

7) При дѣйствіи фосфорнаго ангидрита, изъ ацетона выдѣляется одна частица воды. Происходитъ, однако, не C^3H^4, какъ слѣдовало бы ожидать, но соединеніе, полимерное этому углеродистому водороду, называемое мезитиленомъ, $C^9H^{12} = 3(C^3H^4)$.

8) Хлоръ и бромъ, дѣйствуя на ацетонъ, образуютъ продукты металептическаго замѣщенія.

9) При дѣйствіи пятихлористаго фосфора, изъ ацетона выдѣляется кислородъ, на мѣсто котораго вступаютъ въ реакцію два атома хлора. Образуется продуктъ состава $C^3H^6Cl^2$:

$$\underset{\text{ацетонъ}}{C^3H^6O} + \underset{\text{пятихлористый фосфоръ.}}{PCl^5} = \underset{\text{хлоръ-окись фосфора.}}{PCl^3O} + \underset{?}{C^3H^6Cl^2}$$

Это соединеніе изомерно хлористому пропилену и отличается отъ него точкою кипѣнія; но при дѣйствіи на него спиртоваго раствора ѣдкаго кали, оно превращается въ продуктъ, вполнѣ тожественный хлоропропилену:

$$\underset{?}{C^3H^6Cl^2} + \underset{\text{ѣдкое кали.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{хлористый калій.}}{\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{вода.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{хлоропропиленъ.}}{C^3H^5Cl}$$

При дѣйствіи хлористоводородной кислоты на ацетонъ, получается тѣло такого же состава C^3H^5Cl, названное хлористымъ мезитиломъ. Это тѣло изомерно предъидущему, что ясно видно изъ различнаго отношенія обоихъ тѣлъ къ спиртовому раствору ѣдкаго кали:

$$\underset{\text{хлористый мезитилъ.}}{2C^3H^5Cl} + \underset{\text{ѣдкое кали.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{хлористый калій.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{окись мезитила.}}{\left.\begin{matrix}C^3H^5\\C^3H^5\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{вода.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Хлоропропиленъ г. Фриделя (Friedel), при тѣхъ же условіяхъ, выдѣляетъ HCl и превращается въ аллиленъ:

$$\underset{\text{хлоропропиленъ.}}{C^3H^5Cl} = \underset{\text{хлористый водородъ.}}{HCl} + \underset{\text{аллиленъ.}}{C^3H^4}$$

10) Пропуская пары ацетона въ ѣдкое кали, получимъ, смотря по температурѣ, углекаліевую соль и болотный газъ, или смѣсь уксуснаго и муравьинаго калія и водородный газъ:

$$\underset{\text{ацетонъ.}}{C^3H^6O} + \underset{\text{ѣдкое кали.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{углекаліевая соль.}}{\left.\begin{matrix}CO''\\K^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{болотный газъ.}}{2CH^4}$$

$$C^3H^6O + 2\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\Big\} O\right) + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\} O = \begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\Big\} O + \begin{matrix}CHO\\K\end{matrix}\Big\} O + 3\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}\right)$$

ацетонъ. ѣдкое кали. вода. уксусный калій. муравьиный калій. водородъ.

Кетоны изомерны алдегидамъ высшихъ рядовъ и нѣкоторымъ спиртамъ. Обыкновенный ацетонъ C^3H^6O по составу ничѣмъ не различается отъ пропіоноваго алдегида и аллиловаго спирта, но явственно отличается отъ нихъ свойствами. Эта изомерія, впрочемъ, легко и просто объясняется различіемъ въ исторіи происхожденія этихъ тѣлъ. И дѣйствительно, кетоны суть не что иное, какъ алдегиды (содержащіе менѣе углерода, чѣмъ изомерные имъ), въ которыхъ одинъ атомъ водорода замѣщенъ спиртнымъ радикаломъ.

Ацетонъ C^3H^6O, изомерный пропіоновому алдегиду, есть уксусный алдегидъ C^2H^4O, въ которомъ атомъ водорода замѣщенъ группою метила CH^3.

$$C^2H^4O + CH^3 - H = C^3H^6O$$

обыкновенный алдегидъ. метилъ. водородъ. ацетонъ.

Допустивъ, что алдегиды суть водородистыя соединенія кислотныхъ радикаловъ, мы должны смотрѣть на кетоны какъ на соединенія этихъ радикаловъ со спиртными радикалами:

$$C^3H^6O = \begin{matrix}C^2H^3O\\CH^3\end{matrix}\Big\}$$

ацетонъ. ацетиловый метилъ.

Способъ добыванія кетоновъ, открытый г. Фрейндомъ, значительно поддерживаетъ нашъ взглядъ на строеніе этихъ тѣлъ, что видно изъ уравненія:

$$\begin{matrix}(CH^3)^2\\Zn''\end{matrix}\Big\} + 2\left(\begin{matrix}C^2H^3O\\Cl\end{matrix}\Big\}\right) = 2\left(\begin{matrix}C^2H^3O\\CH^3\end{matrix}\Big\}\right)$$

цинкметилъ. хлористый ацетилъ. ацетонъ.

Основываясь на этомъ воззрѣніи, должно допустить существованіе многихъ изомерныхъ кетоновъ. Ацетиловый этилъ $\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^5\end{matrix}\Big\}$ и пропіоновый метилъ $\begin{matrix}C^3H^5O\\CH^3\end{matrix}\Big\}$ имѣютъ, напр., совершенно одинаковый составъ $= C^4H^8O$. Опытъ покажетъ, изомерны ли эти тѣла, или просто тожественны.

ЦІАНИСТЫЯ СОЕДИНЕНІЯ.

Азотъ есть радикалъ пяти-атомный, углеродъ есть радикалъ четырехатомный; при соединеніи двухъ этихъ элементовъ между собою вымѣниваются четыре единицы сродства, между тѣмъ, какъ пятый центръ притяженія въ атомѣ азота остается ненасыщеннымъ, слѣдовательно, свободнымъ. Сложный радикалъ, образующійся чрезъ соединеніе атома углерода съ атомомъ азота CN есть, слѣдовательно, радикалъ одноатомный.

Подобный радикалъ дѣйствительно существуетъ; онъ получилъ названіе ціана или синерода. Соединенія его чрезвычайно интересны и важны во многихъ отношеніяхъ; вотъ почему мы на нихъ остановимся и разберемъ ихъ съ нѣкоторою подробностью. Чтобы упростить формулу тѣлъ, въ составъ которыхъ этотъ радикалъ входитъ, химики условились выражать его знакомъ $Cy = CN$.

Ціанъ есть сложный радикалъ, который, по свойствамъ своимъ, стоитъ весьма близко къ галоидамъ (хлору, брому, іоду и фтору).

Чтобы имѣть понятіе о соединеніяхъ, къ которымъ способна группа ціанъ (Cy), мы взглянемъ на отношеніе этого радикала къ типамъ.

1) Въ типѣ водорода $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ можно произвесть замѣщеніе: α) одного атома водорода ціаномъ, тогда образуется ціанистоводородная кислота $\left.\begin{matrix}H\\Cy\end{matrix}\right\}$; β) одного атома водорода ціаномъ, а другаго атома этого элемента металломъ или другимъ электроположительнымъ радикаломъ, тогда получимъ ціанистые металлы $\left.\begin{matrix}Cy\\M\end{matrix}\right\}$; γ) обоихъ атомовъ водорода двумя атомами ціана, тогда получимъ свободный ціанъ или ціанистый ціанъ $\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\}$.

2) Въ типѣ хлористаго водорода $\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$ можно произвесть замѣщеніе водорода ціаномъ, или замѣщать хлоръ бромомъ или іодомъ. Въ результатѣ получимъ тѣла такого состава: $\left.\begin{matrix}Cy\\Cl\end{matrix}\right\}$, $\left.\begin{matrix}Cy\\Br\end{matrix}\right\}$, $\left.\begin{matrix}Cy\\I\end{matrix}\right\}$.

3) Въ типѣ воды $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$ можно замѣщать часть или все количество водорода ціаномъ, или произвесть замѣщеніе кислорода сѣрою, селеномъ и теллуромъ. Отъ этихъ реакцій могутъ произойти: ціановая кислота

$\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}O$, ціановый ангидритъ $\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\}O^*$, кислота тіоціановая $\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}S$, тіоціановый ангидритъ $\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\}S^*$, кислота селеноціановая $\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}Se$, селеноціановый ангидритъ $\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\}Se^*$, и наконецъ, теллуроціановая кислота $\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}Te^*$ и теллуроціановый ангидритъ $\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\}Te^*$. Тѣ изъ этихъ соединеній, которыя еще не добыты, обозначены звѣздочкой.

Припомнивъ, что многоатомные радикалы имѣютъ способность накопляться въ частицахъ, мы найдемъ возможность существованія такихъ ціанистыхъ соединеній съ кислородомъ, сѣрою и т. д., которыя, по составу, соотвѣтствуютъ перекиси водорода $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2$.

Этимъ путемъ можно объяснить себѣ составъ слѣдующихъ двухъ кислотъ: $Cy^2H^2S^3$ и Cy^3HS^3. Первое изъ этихъ тѣлъ можно разсматривать, какъ соединеніе сѣрнистаго водорода съ двухсѣрнистымъ ціаномъ, а второе тѣло, какъ производное отъ перваго, образовавшееся чрезъ замѣщеніе одного атома водорода атомомъ ціана.

Первое соединеніе $\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\}S^2,\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S$

Второе соединеніе $\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\}S^2,\ \left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}S$

4) Въ типѣ аммоніака $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$. Водородъ этого типа можетъ быть цѣликомъ или только частью замѣщенъ ціаномъ, причемъ образуются соединенія:

ціанамидъ . . . . $\left.\begin{matrix}Cy\\H\\H\end{matrix}\right\}N$,

диціанамидъ . . . $\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\\H\end{matrix}\right\}N$,

триціанамидъ . . . $\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\\Cy\end{matrix}\right\}N$.

Кромѣ того, извѣстны соединенія ціана съ многоатомными радикалами и соединенія, аналогичныя хлоргидринамъ, которыя образуются чрезъ замѣщеніе группы HO ціаномъ въ многоатомныхъ спиртахъ. Какъ тѣ, такъ и другія соединенія принадлежатъ къ кратнымъ типамъ.

Обыкновенному гликолю $\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$ соотвѣтствуютъ: ціангидринъ $\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\H\\Cy\end{matrix}\right\}O$, и диціангидринъ или ціанистый этиленъ $\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\Cy^2\end{matrix}\right\}$.

Въ заключеніе обратимъ вниманіе на одну замѣчательную способность ціанистыхъ соединеній, именно на способность ихъ образовать полимерныя соединенія. Свободному ціану $\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\}$ соотвѣтствуетъ другое тѣло, чернаго цвѣта, называемое параціаномъ; степень сгущенія этого тѣла не опредѣлена, но нѣтъ сомнѣнія, что она представляетъ собою одинъ изъ полимеровъ $\left.\begin{matrix}Cy^n\\Cy^n\end{matrix}\right\}$.

Полимеровъ ціанистоводородной кислоты нѣтъ, но ціанистые металлы весьма легко образуютъ двойныя соединенія. Нѣкоторыя изъ этихъ соединеній имѣютъ составъ аналогичный двойнымъ хлористымъ соединеніямъ; большая же часть изъ нихъ представляютъ собою истинныя атомическія соединенія, которыя должны быть, слѣдовательно, отнесены къ тѣламъ сгущеннымъ, составленнымъ по формулѣ $\left.\begin{matrix}Cy^n\\M^n\end{matrix}\right\}$.

Газообразному хлористому ціану $\left.\begin{matrix}Cy\\Cl\end{matrix}\right\}$ соотвѣтствуетъ хлористый ціанъ $\left.\begin{matrix}Cy^2\\Cl^2\end{matrix}\right\}$, жидкій при обыкновенной температурѣ, и твердый хлористый ціанъ $\left.\begin{matrix}Cy^3\\Cl^3\end{matrix}\right\}$, представляющіе собою вторую и третью степень сгущенія. Такія бромистыя и іодистыя соединенія ціана, которыя бы соотвѣтствовали кратному типу, по настоящее время еще не открыты.

Ціановой кислотѣ $\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}O$ соотвѣтствуютъ кислота диціановая $\left.\begin{matrix}Cy^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$ и кислота триціановая $\left.\begin{matrix}Cy^3\\H^3\end{matrix}\right\}O^3$. Кромѣ того, существуетъ полимерное тѣло, называемое ціамелидомъ, степень сгущенія котораго, однако, еще не извѣстна.

Ціанъ-амиду соотвѣтствуетъ полимеръ меламинъ и изомерный ему меламъ $\left.\begin{matrix}Cy^3\\H^3\\H^3\end{matrix}\right\}N^3$; этотъ тріамидъ можетъ быть превращенъ, при дѣйствіи ѣдкихъ щелочей, въ кислоту ціануровую и въ аммоніакъ, путемъ замѣщенія $3NH^2$ тремя частицами остатка HO. Если произвести это

замѣщеніе постепенно, то получимъ: аммелинъ $\left.\begin{matrix}Cy^3\\H^3\\H^2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N^2\\O^2\end{matrix}$ и аммелидъ $\left.\begin{matrix}Cy^3\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\O^2\end{matrix}$. Замѣщая группу HO группою HS, мы получимъ сульфомелоновую кислоту $\left.\begin{matrix}Cy^3\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\S^2\end{matrix}$.

Возможно, наконецъ, произвести замѣщеніе NH^2 однимъ атомомъ хлора; тѣло, образовавшееся такимъ путемъ, есть $\left.\begin{matrix}Cy^3\\H^3\\H\\Cl\end{matrix}\right\}N^2$.

Диціанъ-амиду $\left.\begin{matrix}Cy^2\\H\end{matrix}\right\}N$ соотвѣтствуютъ соединенія: гидромеллонъ $\left.\begin{matrix}Cy^6\\H^3\end{matrix}\right\}N^3$ и ціамалуровая кислота $\left.\begin{matrix}(Cy^2)^3\\H^1\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N^2\\O^2\end{matrix}$. Триціанъ-амидъ не извѣстенъ.

Свободный ціанъ. — Это тѣло можетъ быть получено изъ оксамида, путемъ выдѣленія двухъ частицъ воды:

$$\underset{\text{оксамидъ.}}{\left.\begin{matrix}C^2O^{2\prime\prime}\\H^4\end{matrix}\right\}N^2} = \underset{\text{вода.}}{2H^2O} + \underbrace{C^2N^2 = \left.\begin{matrix}CN\\CN\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\}}_{\text{ціанъ.}}$$

Въ лабораторіяхъ его, обыкновенно, получаютъ изъ ціанистой ртути, путемъ нагрѣванія.

$$\underset{\text{ціанистая ртуть.}}{\left.\begin{matrix}Hg''\\Cy^2\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{ртуть.}}{Hg''} + \underset{\text{ціанъ.}}{\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\}}$$

Во время этой операціи всегда образуется черный остатокъ, имѣющій составъ ціана, и превращающійся въ это тѣло, если его продолжительно нагрѣвать въ индифферентномъ газѣ. Этотъ остатокъ называется параціаномъ $\left.\begin{matrix}Cy''\\Cy''\end{matrix}\right\}$.

Ціанъ, при обыкновенной температурѣ, газообразенъ; онъ превращается въ жидкость при —25°, и твердѣетъ ниже —34°. Ціанъ горитъ фіолетовымъ пламенемъ, мало растворяется въ водѣ, но лучше растворяется въ спиртѣ. При нагрѣваніи его съ металломъ щолочей образуется ціанистый металлъ.

$$\underset{\text{ціанъ.}}{\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{калій.}}{\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}K\\Cy\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\Cy\end{matrix}\right\}}_{\text{ціанистый калій.}}$$

При дѣйствіи ціана на ѣдкое кали образуется смѣсь ціанистаго калія и ціановокаліевой соли. Дѣйствіе ціана въ этомъ случаѣ аналогично дѣйствію хлора.

$$\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}K\\Cy\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Cy\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

ціанъ. ѣдкое кали. ціанистый калій. ціановый калій. вода.

Ціанъ прямо соединяется съ многими органическими основаніями, образуя новые алкалоиды. Реакція эта, впрочемъ, всегда сопровождается образованіемъ щавелевой кислоты, что совершенно понятно, такъ какъ ціанъ, судя по исторіи его образованія изъ оксамида, есть нитрилъ щавелевой кислоты.

Ціанъ прямо соединяется съ одною или двумя частицами сѣрнистаго водорода, образуя соединенія: $\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\}, \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S$ и $\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\}, \left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}S^2$.

Ціанистоводородная или синильная кислота. — Чтобы получить эту кислоту въ чистомъ видѣ, пропускаютъ совершенно сухой сѣрнистый водородъ чрезъ трубку, наполненную сухою ціанистою ртутью, и нагрѣваютъ трубку въ горячемъ пескѣ. Выдѣляющуюся кислоту собираютъ въ охлажденномъ пріемникѣ.

$$\left.\begin{matrix}Hg''\\Cy^2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S = Hg''S + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cy\end{matrix}\right\}\right)$$

ціанистая ртуть. сѣрнистый водородъ. сѣрнистая ртуть. ціанистый водородъ.

По мѣрѣ разложенія ціанистой ртути, масса, заключающаяся въ трубкѣ, становится черною. Должно пріостановить операцію раньше полнаго разложенія ціанистой ртути, т. е., когда въ концѣ трубки осталось еще нѣсколько бѣлой соли; въ противномъ случаѣ, часть сѣрнистаго водорода растворится въ синильной кислотѣ.

Синильная кислота есть сильнѣйшій изъ всѣхъ извѣстныхъ ядовъ; одной капли ея совершенно достаточно, чтобы немедленно убить собаку.

Синильная кислота кипитъ при 26°,5; она затвердѣваетъ въ смѣси толченаго льда и поваренной соли; плотность ея при 18° = 0,6967. Она, въ безводномъ состояніи, дурно сохраняется, и особенно легко измѣняется отъ дѣйствія свѣта. Продукты разложенія ея еще не изслѣдованы. Растворъ этой кислоты въ водѣ, или смѣсь ея съ другими кислотами сохраняется значительно лучше.

Въ присутствіи ѣдкаго кали и соли закиси желѣза, содержащей примѣсь соли окиси этого металла, синильная кислота образуетъ осадокъ темносиняго цвѣта. Этотъ осадокъ обыкновенно содержитъ нѣ-

сколько водной окиси желѣза въ примѣси; но если къ нему прилить немного соляной кислоты, то гидратъ желѣза растворится и получится остатокъ, отличающійся весьма чистымъ синимъ цвѣтомъ, доказывающій присутствіе синильной кислоты.

Подъ вліяніемъ ѣдкаго калія, разведенной сѣрной или соляной кислоты, ціанистый водородъ поглощаетъ элементы воды, превращаясь въ муравьиную соль аммонія, или въ продукты разложенія этой соли вышеприведенными реактивами.

$$\left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\} + 2H^2O = \left.\begin{matrix}CHO\\NO^4\end{matrix}\right\}O$$

ціанистый водородъ. вода. муравьиный аммоній.

Ціанистые металлы могутъ образоваться изъ синильной кислоты, чрезъ замѣщеніе водорода ея металлами. Соединенія, образовавшіяся этимъ путемъ, содержатъ радикалъ ціанъ въ такомъ числѣ атомовъ, которое равно атомности реагирующаго металла.

Ціанистые металлы легко соединяются между собою, образуя двойныя соли. Въ нѣкоторыхъ изъ этихъ двойныхъ солей можно, съ помощью реактивовъ, доказать присутствіе того и другаго металла, напримѣръ, въ двойныхъ ціанистыхъ соединеніяхъ калія и кадмія, калія и серебра, и т. д.

Въ другихъ же изъ этихъ соединеній можно доказать присутствіе одного изъ металловъ съ помощью обыкновенныхъ реактивовъ, не иначе, какъ послѣ разрушенія частицы. Нужно полагать, что въ этомъ случаѣ одинъ изъ металловъ образуетъ въ связи съ ціаномъ сложный радикалъ, который соединенъ съ другимъ металломъ. Этотъ взглядъ выражается и въ общепринятыхъ названіяхъ этихъ двойныхъ солей ціана, напр.: ціанистомѣдный калій, ціанистожелѣзный натрій, ціанистоплатиновый аммоній и т. д.

Важнѣйшія изъ соединеній этого порядка суть: соли ціанистожелѣзистыя, ціанистожелѣзныя, ціанистокобальтовыя, ціанистоникелевыя, ціанистомѣдныя и ціанистоплатиновыя.

Мы займемся изученіемъ ціанистожелѣзистыхъ и ціанистожелѣзныхъ соединеній.

Ціанистожелѣзистыя соединенія.—Если къ раствору соли окиси желѣза прилить ціанистый калій, то образуется осадокъ, растворимый въ избыткѣ реагента; но при выпариваніи жидкости получаются красивые желтые кристаллы соединенія, извѣстнаго подъ названіемъ ціанистожелѣзистаго калія или желтой синильной соли. Составъ этихъ кристалловъ можетъ быть изображенъ формулою $Fe''Cy^2, 4KCy + 6aq$. Но эта формула неудобна, потому что въ ней соль эта является въ каче-

ствѣ двойной соли; поэтому мы замѣнимъ ее формулою: $(FeCy^6)^{IV}K^4 + 6aq.$, изъ которой видно, что калій соединенъ съ четырехатомнымъ сложнымъ радикаломъ $(FeCy^6)$.

Ціанистожелѣзистый калій есть соль средняя, не ядовитая, и легко растворяется въ водѣ; изъ растворовъ ея большинствомъ металлическихъ жидкостей выдѣляются осадки, происходящіе чрезъ замѣщеніе калія другими металлическими радикалами.

$$(FeCy^6)^{IV}K^4 + 2\left(\begin{matrix}(NO^2)^2\\ Pb\end{matrix}\right\}O^2\Big) = (FeCy^6)^{IV}Pb^2 + 4\left(\begin{matrix}NO^2\\ K\end{matrix}\right\}O\Big)$$

ціанистожелѣзистый калій. — азотносвинцовая соль. — ціанистожелѣзистый свинецъ. — азотнокаліевая соль.

При дѣйствіи хлористоводородной кислоты калій ціанистожелѣзистой соли замѣщается водородомъ, и образуются бѣлыя кристаллическія чешуйки ціанистожелѣзистой кислоты $(FeCy^6)^{IV}H^4$.

Если влить растворъ ціанистожелѣзистаго калія или ціанистожелѣзистой кислоты въ растворъ соли окиси желѣза, то образуется синій осадокъ берлинской лазури. Чтобы понять составъ этого тѣла, должно припомнить, что соли окиси желѣза содержатъ двойной атомъ желѣза Fe^2, имѣющій отправленія шести-атомнаго радикала. Такъ какъ двойной этотъ атомъ можетъ замѣщать собою не менѣе шести атомовъ калія, между тѣмъ какъ въ желтой синильной соли заключается ихъ только четыре, то реакція происходитъ между тремя частицами ціанистожелѣзистаго калія и двумя частицами соли окиси желѣза:

$$3\left[\begin{matrix}(FeCy^6)^{IV}\\ K^4\end{matrix}\right\}\Big] + 2\left[\begin{matrix}Fe^2\\ (SO^{2\prime\prime})^3\end{matrix}\right\}O^6\Big] = 6\left(\begin{matrix}SO^{2\prime\prime}\\ K^2\end{matrix}\right\}O^2\Big)$$

ціанистожелѣзистый калій. — сѣрножелѣзная соль окиси. — сѣрнокаліевая соль.

$$+ (FeCy^6)^3(Fe^2)^2$$

ціанистожелѣзистое желѣзо (соль окиси) (берлинская лазурь).

Если, въ этой операціи, замѣнить соль окиси солью закиси желѣза, то реакція произойдетъ между одною частицею ціанистожелѣзистаго калія и двумя частицами соли закиси, и образуется ціанистожелѣзистое желѣзо, соотвѣтствующее закиси:

$$(FeCy^6)^{IV}K^4 + 2\left(\begin{matrix}SO^{2\prime\prime}\\ Fe\end{matrix}\right\}O^2\Big) = 2\left(\begin{matrix}SO^{2\prime\prime}\\ K^2\end{matrix}\right\}O^2\Big) + (FeCy^6)^{IV}Fe^2$$

ціанистожелѣзистый калій. — желѣзный купоросъ. — сѣрнокаліевая соль. — ціанистожелѣзистое желѣзо (соль закиси).

Послѣднее соединеніе превращается отъ соприкосновенія съ воздухомъ въ смѣсь берлинской лазури съ окисью желѣза:

$$6[(FeCy^6)^{IV}Fe^2] + 3\begin{pmatrix}O \\ O\end{pmatrix} = 2[(FeCy^6)^3(Fe^2)^2] + 2Fe^2O^3$$

ціанистожелѣзистое желѣзо. кислородъ. берлинская лазурь. окись желѣза.

Въ промышлености берлинская лазурь приготовляется послѣднимъ изъ описанныхъ способовъ. Если желаютъ освободить продажную берлинскую лазурь отъ примѣси окиси желѣза, то слѣдуетъ превратить ее въ порошокъ и прокипятить съ соляною кислотою.

Ціанистожелѣзныя соединенія. — При дѣйствіи хлора на растворъ желтой синильной соли образуется хлористый калій и новое тѣло краснаго цвѣта, которое отдѣляютъ отъ хлористаго калія повторенною кристаллизаціею. Это тѣло извѣстно подъ названіями: ціанистожелѣзнаго калія, красной синильной соли или соли Гмелина. Формула ея, если смотрѣть на нее какъ на двойную соль, была бы: $(Fe^2Cy^6),6KCy$ но такъ какъ взглядъ этотъ не основателенъ, то слѣдуетъ изобразить составъ ея формулою: $(Fe^2Cy^{12})^{VI}K^6$, выражающею, что соль эта образовалась чрезъ соединеніе калія съ шести-атомнымъ радикаломъ (Fe^2Cy^{12}) Реакція образованія соли Гмелина выражена въ уравненіи

$$2(FeCy^6)^{IV}K^4 + \begin{matrix}Cl \\ Cl\end{matrix}\Big\} = 2\begin{pmatrix}K \\ Cl\end{pmatrix} + (Fe^2Cy^{12})^{VI}K^6$$

ціанистожелѣзистый калій. хлоръ. хлористый калій. ціанистожелѣзный калій.

Изъ уравненія видно, что при этой реакціи двѣ частицы четырехатомнаго ціанистожелѣзистаго радикала соединились между собою, вымѣнявъ двѣ единицы сродства, и произвели шести-атомную группу $(Fe^2Cy^{12}) = 2(FeCy^6)$.

Путемъ реакцій двойнаго разложенія калій, заключающійся въ соли Гмелина, вымѣнивается на другіе металлы. Если при этомъ на мѣсто калія вступитъ желѣзо, то образуется нерастворимое соединеніе синяго цвѣта $(Fe^2Cy^{12})Fe^3$, называемое синью Торнбулла (Turnbull's Blau, bleu de Turnbull). Это соединеніе по составу близко къ берлинской лазури, но не должно быть съ нею смѣшиваемо.

Съ солями окиси желѣза соль Гмелина осадка не образуетъ.

При дѣйствіи сѣрной кислоты на ціанистожелѣзный свинецъ; образуются: сѣрносвинцовая соль и ціанистожелѣзная кислота $(Fe^2Cy^{12})^{VI}H^6$, кристаллизующаяся въ видѣ буроватыхъ иглъ, весьма легко измѣняющихся.

Желѣзо, заключающееся во всѣхъ этихъ соединеніяхъ, не можетъ быть открыто обычными реактивами; кромѣ того, эти соединенія всту-

паютъ въ реакцію двойнаго разложенія съ металлическими солями и могутъ вымѣнивать свой металлъ на водородъ. Они не ядовиты и показываютъ свойства среднихъ тѣлъ.

Настоящія же двойныя соединенія ціана никогда не содержатъ такого водорода, который вступаетъ на мѣсто металла; они показываютъ щелочную реакцію и ядовиты. Металлы, въ нихъ заключающіеся, могутъ быть открыты обыкновенными реактивами.

Вышеописанныя соединенія не могутъ быть, слѣдовательно, отнесены къ двойнымъ солямъ.

Кобальтъ образуетъ соединенія ціанистокобальтовыя, соотвѣтствующія ціанистожелѣзнымъ; изъ нихъ замѣчательна каліевая соль $(Co^2Cy^6)^{VI}K^6$. Никель, напротивъ, образуетъ соединенія, соотвѣтствующія ціанистожелѣзистымъ; ціанистоникелевый калій имѣетъ составъ = $(NiCy^6)^{IV}K^4$.

Цинкъ, кадмій, магній и т. д. не образуютъ соединенія этого порядка; основываясь на этомъ мы относимъ никель къ группѣ желѣза и кобальта, а не къ группѣ магнія.

Хромъ и марганецъ даютъ соединенія аналогическія ціанистожелѣзнымъ.

Платина образуетъ съ ціаномъ соединенія двухъ различныхъ порядковъ, составъ которыхъ соотвѣтствуетъ формуламъ: $(PtCy^4)M'^2$ и $(Pt^2Cy^{10})M'^4$.

Мѣди соотвѣтствуютъ соединенія состава $(CuCy^4)M'^2$ и т. д.

Ціанистые эѳиры. — Если обрабатывать спиртовой растворъ ціанистаго калія хлорангидритомъ или бромангидритомъ спирта, то образуется хлористый (бромистый) калій и ціанистый эѳиръ:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\Cy\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\Cy\end{matrix}\right\}$$

хлористый этилъ. — ціанистый калій. — хлористый калій. — ціанистый этилъ.

Этотъ способъ принадлежитъ къ общимъ; онъ удается со спиртами всякой атомности. Работая по этому способу можно, слѣдовательно, также добыть первой и второй ціанистый эѳиръ гликоля.

Ціанистые эѳиры одноатомныхъ спиртовъ могутъ быть также получены путемъ перегонки смѣси щелочныхъ солей кислыхъ эѳировъ этихъ спиртовъ съ ціанистымъ каліемъ:

$$\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\C^2H^5\\K\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}Cy\\K\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\Cy\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\K^2\end{matrix}\right\}O^2$$

сѣрноэтиловый калій. — ціанистый калій. — ціанистый этилъ. — сѣрнокаліевая соль.

Будучи подвержены дѣйствію кипящаго раствора ѣдкаго кали, ціанистые эѳиры поглощаютъ двѣ частицы воды, превращаясь при этомъ въ аммоніакальныя соли кислотъ, стоящихъ въ гомологическомъ ряду одною ступенью выше, чѣмъ кислоты, соотвѣтствующія эѳирамъ. Аммоніакальныя соли эти, впрочемъ, по мѣрѣ ихъ образованія, разлагаются на каліевыя соли и свободный аммоніакъ:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\CN\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^3H^5O\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

ціанистый этилъ. ѣдкое кали. вода. пропіоновый калій. аммоніакъ.

Ціанистые эѳиры многоатомныхъ спиртовъ подвергаются тому же превращенію, поглощая $2H^2O$ столько разъ, сколько разъ въ нихъ заключается радикалъ ціанъ. Образующіяся, при этой реакціи, кислоты принадлежатъ къ высшимъ рядамъ, отличающимся отъ кислотъ, соотвѣтствующихъ даннымъ эѳирамъ, тѣмъ, что онѣ содержатъ CH^2 столько разъ болѣе, сколько радикалъ ціанъ заключается въ эѳирѣ.

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^2H^{4\prime\prime}\\H\end{matrix}\right\}O\\CN\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^3H^4O\\HK\end{matrix}\right\}O^2 + NH^3$$

ціангидринъ гликоля. ѣдкое кали. вода. молочный калій. аммоніакъ.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^{4\prime\prime}\\(CN)^2\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}C^4H^4O^{2\prime\prime}\\K^2\end{matrix}\right\}O^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N\right)$$

ціанистый этиленъ. ѣдкое кали. вода. янтарный калій. аммоніакъ.

Мы уже видѣли, что кислоты ароматическаго ряда, добытыя этимъ способомъ, не представляютъ собою дѣйствительные гомологи тѣхъ кислотъ, которыя получаются путемъ окисленія спиртовъ, эѳиръ которыхъ введенъ въ реакцію.

Хлористый ціанъ. — Если оставить влажную ціанистую ртуть въ банкѣ, наполненной хлоромъ, то образуется газообразный хлористый ціанъ $\left.\begin{matrix}Cy\\Cl\end{matrix}\right\}$.

$$\left.\begin{matrix}Hg^{\prime\prime}\\Cy^2\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix}Hg^{\prime\prime}\\Cl^2\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}Cy\\Cl\end{matrix}\right\}\right)$$

ціанистая ртуть. хлоръ. хлорная ртуть. хлористый ціанъ.

Газообразный хлористый ціанъ превращается при — 18° въ твердую кристаллическую массу, которая плавится при — 15°, и кипитъ при — 12°. Хлористый ціанъ имѣетъ весьма ѣдкій запахъ, и раство-

ряется въ водѣ, въ эѳирѣ и еще больше въ спиртѣ. Растворы хлористаго ціана чрезвычайно ядовиты.

При долгомъ сохраненіи хлористаго ціана въ запаянныхъ трубкахъ, газъ этотъ медленно превращается въ твердое видоизмѣненіе.

Съ ѣдкимъ кали хлористый ціанъ даетъ углекислоту и аммiакъ, потому что происходящая ціановокаліевая соль весьма непостоянна.

$$\left.\begin{matrix}Cy\\Cl\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}Cy\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

хлористый ціанъ. ѣдкое кали. ціановый калій. хлористый калій. вода.

Если пропустить струю хлора въ крѣпкій растворъ ціанистоводородной кислоты, охлажденный до 0°, то чрезъ нѣкоторое время замѣчается выдѣленіе изъ жидкости болѣе легкаго слоя, состоящаго изъ соединенія хлористаго ціана съ синильною кислотою. Послѣ промывки холодною водою и просушки составъ этой жидкости соотвѣтствуетъ формулѣ Cy^2Cl^2,HCy; она кипитъ при 20°. Если смѣшать ее въ охлажденномъ сосудѣ съ окисью ртути и потомъ подвергнуть перегонкѣ, пропуская пары чрезъ хлористый кальцій, то получается негорючая жидкость, кипящая при 15°, а твердѣющая при — 5° или — 6°. Составъ этой жидкости соотвѣтствуетъ формулѣ Cy^2Cl^2. Это соединеніе называется жидкимъ хлористымъ ціаномъ. Это тѣло можетъ сохраниться неопредѣленное время, если оно чисто; въ противномъ случаѣ оно весьма легко превращается въ твердое видоизмѣненіе хлористаго ціана.

При дѣйствіи избытка хлора, въ присутствіи солнечнаго свѣта, на синильную кислоту получается твердое видоизмѣненіе хлористаго ціана Cy^3Cl^3. Это тѣло представляетъ блестящія иглы, которыя плавятся при 140° и кипятъ при 190°; плотность его = 1,32. Растворъ его въ водѣ ядовитъ въ высшей степени; оно хорошо растворяется въ спиртѣ и эѳирѣ. Спиртовой растворъ этого видоизмѣненія хлористаго ціана быстро превращается въ хлористый водородъ и ціануровую кислоту:

$$\left.\begin{matrix}Cy^3\\Cl^3\end{matrix}\right\} + 3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}Cy^3\\H^3\end{matrix}\right\}O^3 + 3\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)$$

хлористый ціанъ. вода. ціануровая кислота. хлористый водородъ.

Это превращеніе происходитъ мгновенно, въ присутствіи щелочи.

Бромистый и іодистый ціанъ $\left.\begin{matrix}Cy\\Br\end{matrix}\right\}$ и $\left.\begin{matrix}Cy\\I\end{matrix}\right\}$. — Эти тѣла получаются при дѣйствіи брома или іода на ціанистую ртуть. Реакція

образованія этихъ соединеній аналогична вышеописанной реакціи образованія газообразнаго хлористаго ціана.

Химическія свойства этихъ соединеній аналогичны химическимъ свойствамъ газообразнаго хлористаго ціана. Сгущенныя видоизмѣненія этихъ тѣлъ неизвѣстны.

Бромистый ціанъ при обыкновенной температурѣ твердъ; онъ плавится при $+ 4^0$, но, по наблюденіямъ нѣкоторыхъ химиковъ, точка плавленія его лежитъ выше. Это обстоятельство, повидимому, указываетъ на существованіе различныхъ видоизмѣненій хлористаго ціана.

Іодистый ціанъ представляетъ блестящія бѣлыя иглы, которыя улетучиваются при $+ 45^0$.

Ціановая кислота $\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}O$, — Каліевая соль этой кислоты получается при накаливаніи, на желѣзномъ листѣ, смѣси сухой желтой синильной соли съ перекисью марганца. Остатокъ, послѣ накаливанія, обрабатываютъ кипящимъ спиртомъ и процѣживаютъ. При охлажденіи, изъ этого раствора выдѣляются кристаллы ціановокаліевой соли. Во время этой операціи желтая синильная соль сначала распадается, дѣйствіемъ жара, на ціанистый калій и углеродистое желѣзо; а потомъ ціанистый калій окисляется на счетъ кислорода перекиси марганца.

$$2\left(\left.\begin{matrix}K\\Cy\end{matrix}\right\}\right) + \left(\left\}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right.\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}Cy\\K\end{matrix}\right\}O\right)$$

ціанистый калій. кислородъ. ціановокаліевая соль.

Нѣтъ возможности извлечь ціановую кислоту изъ солей ея; поэтому ее, обыкновенно, добываютъ изъ ціануровой кислоты, путемъ перегонки изъ небольшой реторты:

$$\left.\begin{matrix}Cy^3\\H^3\end{matrix}\right\}O^3 = 3\left(\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

ціануровая кислота. ціановая кислота.

Ціановая кислота есть жидкость подвижная и летучая, съ сильнымъ запахомъ. Въ чистомъ видѣ она очень непостоянна и уже чрезъ нѣсколько часовъ измѣняется, образуя твердое, бѣлое тѣло, называемое ціамелидомъ, которое при нагрѣваніи вновь даетъ ціановую кислоту. Превращеніе ціановой кислоты въ ціамелидъ сопровождается отдѣленіемъ теплоты.

Дѣйствіемъ щелочей ціановая кислота превращается въ щелочныя соли, которыя при нагрѣваніи, съ избыткомъ щелочей, превращаются въ углещелочныя соли и аммоніакъ:

$$\left.\begin{matrix}CN\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}CO''\\K^2\end{matrix}\right\}O^2 + NH^3$$

ціановый калій. ѣдкое кали. вода. углекалиевая соль. аммоніакъ.

Подобному же измѣненію подвергается ціановая кислота отъ дѣйствія воды:

$$\left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = CO^2 + NH^3$$

ціановая кислота. вода. угольный ангидритъ. аммоніакъ.

Разложеніе это сопровождается образованіемъ мочевины, происходящей отъ второстепеннаго дѣйствія аммоніака на неразложившуюся ціановую кислоту.

При дѣйствіи ціановой кислоты на спирты, образуются не эѳиры ціановой кислоты, но эѳиры кислоты аллофановой, составъ которой виденъ изъ формулы: $C^2H^4N^2O^3$.

Настоящіе эѳиры ціановой кислоты получаются при перегонкѣ каліевой соли кислаго эѳира съ ціановымъ каліемъ:

$$\left.\begin{matrix}Cy\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\C^2H^5\\K\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}SO^2\\K^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}Cy\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$$

ціановый калій. сѣрноэтиловый калій. сѣрнокалиевая соль. ціановый этилъ.

Ціановые эѳиры измѣняются, подъ вліяніемъ ѣдкихъ щелочей, точно такъ же, какъ ціановая кислота; различіе заключается только въ томъ что аммоніакъ, выдѣляющійся при этой реакціи, содержитъ одинъ атомъ спиртнаго радикала, на мѣсто одного атома водорода:

$$\left.\begin{matrix}CN\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}CO''\\K^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

ціановый этилъ. ѣдкое кали. углекалиевая соль. этилъ-аминъ.

Ціануровая кислота $\left.\begin{matrix}Cy^3\\H^3\end{matrix}\right\}O^3$. Лучшій способъ полученія этой кислоты заключается въ обработкѣ расплавленной мочевины сухимъ хлоромъ:

$$3CH^4N^2O + 3\left(\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix}(CN)^3\\H^3\end{matrix}\right\}O^3 + 5\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}NH^4\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right\}$$

мочевина. хлоръ. ціануровая кислота. хлористый водородъ. хлористый аммоній. азотъ.

Растворяютъ хлористый аммоній въ холодной водѣ и кристаллизуютъ ціануровую кислоту изъ раствора въ горячей водѣ.

Ціануровая кислота представляетъ безцвѣтные, непахучіе кристаллы, растворимые въ водѣ и въ спиртѣ.

Подъ вліяніемъ избытка щелочей ціануровая кислота превращается какъ кислота ціановая, въ угольный ангидритъ и аммоніакъ.

Эѳиры ціануровой кислоты получаются, какъ и эѳиры ціановой кислоты, т. е. при дѣйствіи кислыхъ эѳировъ на соли ціануровой кислоты. При дѣйствіи щелочей, ціануровые эѳиры разлагаются на углещелочныя соли и сложный аммоніакъ. Эта реакція отличается отъ подобной же реакціи ціановыхъ эѳировъ тѣмъ, что образуются три частицы каждаго изъ продуктовъ разложенія, между тѣмъ какъ ціановые эѳиры даютъ ихъ только по одной частицѣ.

Диціановая кислота. — Легко предвидѣть теоретически существованіе кислоты $\left.\begin{matrix}Cy^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$, промежуточной между кислотами: ціановой $\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}O$ и ціануровой $\left.\begin{matrix}Cy^3\\H^3\end{matrix}\right\}O^3$. Эта промежуточная кислота недавно была добыта г. Poensgen.

Чтобы получить диціановую кислоту нагрѣваютъ смѣсь мочевины съ іодистымъ ціаномъ до 145°; тогда получимъ ціанистую мочевину:

$$\underset{\text{мочевина.}}{CH^4N^2O} + \underset{\text{іодистый ціанъ.}}{\left.\begin{matrix}CN\\I\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{ціанистая мочевина.}}{CH^3(CN)N^2O} + \underset{\text{іодистый водородъ.}}{\left.\begin{matrix}H\\I\end{matrix}\right\}}$$

Обрабатывая ціанистую мочевину азотистою кислотою, получимъ воду, азотъ и диціановую кислоту:

$$\underset{\text{ціанистая мочевина.}}{CH^3(CN)N^2O} + \underset{\text{азотистая кислота.}}{\left.\begin{matrix}NO\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{вода.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{азотъ.}}{\left.\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{диціановая кислота.}}{\left.\begin{matrix}(CN)^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2}$$

Диціановая кислота двухосновна и имѣетъ склонность образовать кислыя соли; отъ дѣйствія щелочей она распадается на двѣ частицы угольнаго ангидрита и двѣ частицы аммоніака. Метаморфозы этой кислоты во всемъ, слѣдовательно, аналогичны метаморфозамъ кислотъ: ціановой и ціануровой.

Кислота тіоціановая или родановая $\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}S$. Каліевыя соли этой кислоты получаются при сплавленіи ціанистаго калія съ сѣрою:

$$\underset{\text{ціанистый калій.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\Cy\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{сѣра.}}{\left.\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{тіоціановый калій.}}{2\left(\left.\begin{matrix}Cy\\K\end{matrix}\right\}S\right)}$$

При помощи тіоціановаго калія, можно получить тіоціановыя соединенія другихъ металловъ, путемъ двойнаго разложенія.

Разлагая тіоціановую ртуть сѣрнистымъ водородомъ, получаютъ тіоціановую кислоту.

Кислота эта и растворимыя соли ея окрашиваютъ растворы солей окиси желѣза въ темнокрасный цвѣтъ.

Растворъ тіоціановой кислоты въ водѣ довольно легко разлагается; но сухая кислота, имѣющая видъ безцвѣтнаго масла, еще менѣе постоянна и весьма легко распадается на синильную кислоту и $C^2N^2H^2S^3$.

$$3\left(\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}S\right) = \left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\} + \underbrace{\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\}S^2, \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S}_{?}$$

тіоціановая кислота. — ціанистый водородъ. — ?

Водный растворъ тіоціановой кислоты распадается, при кипяченіи, на угольный ангидритъ, сѣрнистый углеродъ и аммоніакъ:

$$2\left(\left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}S\right) + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) = CO^2 + CS^2 + 2NH^3$$

тіоціановая кислота. — вода. — угольный ангидритъ. — сѣрнистый углеродъ. — аммоніакъ.

или на угольный ангидритъ, сѣрнистый водородъ и аммоніакъ:

$$\left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}S + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) = CO^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S + NH^3$$

тіоціановая кислота. — вода. — угольный ангидритъ. — сѣрнистый водородъ. — аммоніакъ.

Отъ продолжительнаго дѣйствія сѣрнистаго водорода тіоціановая кислота превращается въ сѣрнистый углеродъ и аммоніакъ:

$$\left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S = \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N + CS^2$$

тіоціановая кислота. — сѣрнистый водородъ. — аммоніакъ. — сѣрнистый углеродъ.

Эта реакція аналогична дѣйствію воды на ціановую кислоту.

Хлоръ и азотная кислота производятъ съ тіоціановою кислотою или въ растворахъ солей ея желтый осадокъ трехсульфоціана:

$$3\left(\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}S\right) + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} = 2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + \underbrace{\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\}S^2, \left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}S}_{\text{сульфоціанъ}}$$

тіоціановая кислота. — хлоръ. — хлористый водородъ. — сульфоціанъ.

Эѳиры родановой кислоты происходятъ очень легко при дѣйствіи хлористыхъ соединеній спиртныхъ радикаловъ на родановыя соли. Нѣкоторые изъ такихъ эѳировъ находятся въ растеніяхъ.

Родановый калій (сѣрносинеродистый калій, тіоціановый калій) обыкновенно приготовляется, въ лабораторіяхъ, путемъ сплавленія въ закрытомъ тиглѣ смѣси изъ двухъ частей желтой синильной соли (удаливъ изъ нея предварительно кристаллизаціонную воду) и одной части сѣрнаго цвѣта. Давъ сплавленной массѣ остыть, растворяютъ ее въ водѣ и изъ полученнаго раствора осаждаютъ, при кипяченіи, желѣзо угленатріевою солью. Потомъ сливаютъ жидкость съ осадка и выпариваютъ ее до-суха. Остатокъ обрабатываютъ спиртомъ, и, процѣдивъ растворъ, медленно выпариваютъ его и кристаллизуютъ.

Родановый калій кристаллизуется въ безцвѣтныхъ иглахъ или призмахъ, весьма похожихъ на селитру; онъ на воздухѣ расплывается и хорошо растворимъ въ водѣ и въ горячемъ спиртѣ. Въ закрытомъ сосудѣ родановый калій плавится безъ разложенія; при этомъ онъ измѣняетъ цвѣтъ свой сначала въ бурый, потомъ въ зеленый и наконецъ въ темносиній (Nöllner). При остываніи, родановый калій снова становится безцвѣтнымъ.

Селеноціановая кислота. — Селеноціановый калій получается при сплавленіи ціанистаго калія съ селеномъ. Если вливать растворъ этой соли въ растворъ соли свинца, то получится осадокъ селеноціановаго свинца, который превращается, при дѣйствіи сѣрнистаго водорода, въ селеноціановую кислоту. Кислота эта весьма непостоянна.

Ціанамиды. — Ціанамидъ $\left.\begin{matrix}Cy\\H^2\end{matrix}\right\}N$ получается при дѣйствіи газообразнаго хлористаго ціана на эѳирный растворъ аммоніака. Образующійся при этой реакціи хлористый аммоній осаждается, между тѣмъ какъ ціанамидъ остается въ растворѣ. При выпариваніи раствора въ водяной банѣ получается ціанамидъ — тѣло кристаллическое, которое плавится при 40°.

Реакція образованія ціанамида видна изъ уравненія:

$$\underset{\text{хлористый ціанъ.}}{\left.\begin{matrix}Cy\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{аммоніакъ.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N\right)} = \underset{\text{хлористый аммоній.}}{\left.\begin{matrix}NH^4\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{ціанамидъ.}}{\left.\begin{matrix}Cy\\H\\H\end{matrix}\right\}N}$$

Подъ вліяніемъ ѣдкихъ щелочей ціанамидъ разлагается, образуя аммоніакъ и продукты разложенія солей ціановой кислоты (угольнаго ангидрита и аммоніака).

Если нагрѣть ціанамидъ до 150°, то онъ вдругъ превращается, съ выдѣленіемъ теплоты, въ твердую массу, представляющую собою соединеніе, полимерное ціанамиду. Это соединеніе извѣстно подъ названіемъ

меламина $\left.\begin{matrix}Cy^3\\ H^3\\ H^3\end{matrix}\right\}N^3$, и также получается при дѣйствіи кипящаго, слабаго раствора ѣдкой щелочи на мелямъ. Мелямъ образуется при разложеніи тіоціановаго аммонія дѣйствіемъ высокой температуры.

При продолжительномъ дѣйствіи кипящихъ растворовъ щелочей на меламинъ, выдѣляется аммоніакальный газъ и образуются: сначала аммелинъ, потомъ аммелидъ и наконецъ ціануровая кислота.

$$\underset{\text{мелямъ и меламинъ.}}{\left.\begin{matrix}(CN)^3\\ H^3\\ H^3\end{matrix}\right\}N^3} + \underset{\text{вода.}}{\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{аммоніакъ.}}{\left.\begin{matrix}H\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N} + \underset{\text{аммелинъ.}}{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}(CN)^3\\ H^3\end{matrix}\right\}N^2\\ \left.H^2\right\}O\end{matrix}}$$

$$\underset{\text{аммелинъ.}}{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}(CN)^3\\ H^3\end{matrix}\right\}N^2\\ \left.H^2\right\}O^2\end{matrix}} + \underset{\text{вода.}}{\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{аммоніакъ.}}{\left.\begin{matrix}H\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N} + \underset{\text{аммелидъ.}}{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}(CN)^3\\ H^2\end{matrix}\right\}N\\ \left.H^2\right\}O^2\end{matrix}}$$

$$\underset{\text{аммелидъ.}}{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}(CN)^3\\ H^2\end{matrix}\right\}N\\ \left.H^2\right\}O^2\end{matrix}} + \underset{\text{вода.}}{\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{аммоніакъ.}}{\left.\begin{matrix}H\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N} + \underset{\text{ціануровая кислота.}}{\left.\begin{matrix}(CN)^3\\ H^3\end{matrix}\right\}O^3}$$

При растворенія сульфоціана въ сульфгидратѣ калія получится, вслѣдствіе весьма сложной реакціи, новое тѣло, отличающееся отъ аммелида тѣмъ, что содержитъ сѣру вмѣсто кислорода. Составъ этого тѣла, называемаго сульфомеллоновою кислотою, изобразится, слѣдовательно, формулою $\begin{matrix}(CN)^3\}N\\ \left.\begin{matrix}H^2\\ H^2\end{matrix}\right\}S^2\end{matrix}$.

Дѣйствуя аммоніакомъ на твердый хлористый ціанъ, мы получимъ тѣло, представляющее собою меламинъ, въ которомъ група NH^2 замѣщена Cl. Это тѣло называютъ хлороціанъ-амидомъ $\left.\begin{matrix}Cy^3\\ H^3\\ H\\ Cl\end{matrix}\right\}N^2$.

Образованіе его видно изъ уравненія:

$$\underset{\text{хлористый ціанъ.}}{\left.\begin{matrix}Cy^3\\ Cl^3\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{аммоніакъ.}}{4\left(\left.\begin{matrix}H\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N\right)} = \underset{\text{хлористый аммоній.}}{2\left(\left.\begin{matrix}NH^4\\ Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{хлороціанъ-амидъ.}}{\left.\begin{matrix}Cy^3\\ H^4\\ Cl\end{matrix}\right\}N^2}$$

Дицiанамидъ NCy^2H до сихъ поръ не добытъ; извѣстно, однако, порошковатое желтое тѣло, весьма часто образующееся при продолжительномъ дѣйствiи жара на различныя цiанистыя соединенiя, напр., на сульфоцiанъ, меламъ, меламинъ, аммелинъ и т. д. Этотъ желтый порошокъ представляетъ собою продуктъ сгущенiя трехъ частицъ дицiанамида въ одну, и извѣстно подъ названiемъ гидромеллона $\left.\begin{matrix}Cy^3\\Cy^3\\H^3\end{matrix}\right\}N^3$.

Г. Либихъ, открывшiй это соединенiе, не допускалъ въ немъ существованiя водорода, изобразилъ составъ его формулою $C^3N^4 = (NCy^3)$ и назвалъ его меллономъ; но анализы Герара, Лорана и Фёлькеля положительно доказали присутствiе въ немъ водорода, и что составъ его соотвѣтствуетъ формулѣ $\left.\begin{matrix}Cy^3\\Cy^3\\H^3\end{matrix}\right\}N^3$.

Съ растворомъ ѣдкаго кали гидромеллонъ вступаетъ въ реакцiю при обыкновенной температурѣ, вымѣнивая H^2 на K^2, и превращаясь, слѣдовательно, въ меллоновый калiй $\left.\begin{matrix}Cy^3\\Cy^3\\K^2\\H\end{matrix}\right\}N^3$.

Кипящiй крѣпкiй растворъ ѣдкаго кали превращаетъ гидромеллонъ въ калiевую соль цiамелуровой кислоты и аммонiакъ:

$$\underset{\text{гидромеллонъ.}}{\left.\begin{matrix}Cy^3\\Cy^3\\H^3\end{matrix}\right\}N^3} + \underset{\text{вода.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{аммонiакъ.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N} + \underset{\text{цiамелуровая кислота.}}{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}Cy^2\\Cy^2\\Cy^2\end{matrix}\right\}N^2\\\left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2\end{matrix}}$$

Трицiанамидъ. — Трицiанамидъ по настоящее время не добытъ; полимеры, соотвѣтствующiе этому тѣлу, также еще не извѣстны.

Строенiе цiанистыхъ соединенiй. — Описывая цiанистыя соединенiя, мы допускали, что эти тѣла содержатъ радикалъ цiанъ, и изображали рацiональныя формулы ихъ, основываясь на этой гипотезѣ. Дѣйствительно, формулы этого рода весьма удобны, потому что онѣ хорошо объясняютъ длинный рядъ реакцiй, и потому, что онѣ отличаются большою простотою.

Есть, однако, нѣсколько реакцiй, которыя этими формулами вовсе не объясняются; къ числу ихъ принадлежитъ распаденiе цiановой кислоты на аммонiакъ и угольный ангидритъ. Допустивъ, съ другой сто-

роны, существованіе радикала CN во всѣхъ соединеніяхъ этого класса, мы едва ли будемъ въ состояніи понять замѣчательную способность ихъ соединяться съ самими собою и образовать сгущенныя частицы, способность, свойственная только многоатомнымъ радикаламъ.

Эту особенность ціанистыхъ соединеній, какъ и свойство ціановой кислоты — превращаться въ аммоніакъ и угольный ангидритъ — возможно будетъ понять только въ такомъ случаѣ, когда мы согласимся допустить для тѣлъ, принадлежащихъ къ этому классу, другія раціональныя формулы. Въ новыхъ этихъ формулахъ всѣ соединенія ціана разсматриваются какъ производныя отъ аммоніакальнаго типа, водородъ котораго замѣщенъ радикаломъ карбониломъ CO'', или углеродомъ C^{IV} или, наконецъ, углеродомъ, принявшимъ на себя отправленія двухатомнаго радикала.

Эти формулы имѣютъ, кромѣ вышеупомянутыхъ, еще слѣдующее удобство: онѣ позволяютъ намъ отнести всѣ ціанистыя соединенія къ группѣ углерода, и не заставляютъ химика принимать, исключительно на нихъ, спеціальную группу, не имѣющую ни гомологовъ, ни изологовъ. Такъ какъ, однако, формулы, въ которыхъ допускаютъ существованіе радикала CN, отличаются необыкновенною простотою, то мы считали себя обязанными сохранить ихъ при изложеніи химической исторіи ціанистыхъ соединеній.

Въ нижеслѣдующей таблицѣ мы помѣстимъ обѣ системы раціональныхъ формулъ, допускаемыхъ для ціанистыхъ соединеній:

Формулы, въ которыхъ допускается существованіе радикала ціанъ Cy = CN:	Формулы, въ которыхъ существованіе радикала ціана не допускается:
$\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}CN\\CN\end{matrix}\right\}$ ціанъ.	$C^{2VI}\left\{N^2\right.$ ціанъ.
$\left.\begin{matrix}Cy''\\Cy''\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}CN''\\CN''\end{matrix}\right\}$ параціанъ.	$(C^{2VI})''\left\{(N^2)''\right.$ параціанъ.
$\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}$ ціанистоводородная кислота.	$\left.\begin{matrix}C''\\H\end{matrix}\right\}N$ ціанистоводородная кислота.
$\left.\begin{matrix}Cy\\M'\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}CN\\M'\end{matrix}\right\}$ ціанистыя соединенія одноатомныхъ металловъ.	$\left.\begin{matrix}C''\\M\end{matrix}\right\}N$ ціанистыя соединенія одноатомныхъ металловъ.

$$\left.\begin{matrix}Cy''\\M''\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}CN''\\M''\end{matrix}\right\}$$

ЦIАНИСТЫЯ СОЕДИНЕНIЯ МНОГОАТОМНЫХЪ РАДИКАЛОВЪ.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^4\\H\end{matrix}\right\}O \quad = \quad \left.\begin{matrix}C^2H^4\\H\end{matrix}\right\}O$$
$$Cy \qquad\qquad CN$$

ЦIАНГИДРИНЪ.

$$\left.\begin{matrix}(FeCy^6)^{IV}\\M^4\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Fe(CN)^6)^{IV}\\M^4\end{matrix}\right\}$$

ЦIАНИСТОЖЕЛѢЗИСТЫЯ СОЕДИНЕНIЯ.

$$\left.\begin{matrix}(Fe^2Cy^{12})\\M^6\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}[Fe^2(CN)^{12}]\\M^6\end{matrix}\right\}$$

ЦIАНИСТОЖЕЛѢЗНЫЯ СОЕДИНЕНIЯ.

$$\left.\begin{matrix}Cy\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}CN\\Cl\end{matrix}\right\}$$

ГАЗООБРАЗНЫЙ ХЛОРИСТЫЙ ЦIАНЪ.

$$\left.\begin{matrix}Cy^2\\Cl^2\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}(CN)^2\\Cl^2\end{matrix}\right\}$$

ЖИДКIЙ ХЛОРИСТЫЙ ЦIАНЪ.

$$\left.\begin{matrix}Cy^3\\Cl^3\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}(CN)^3\\Cl^3\end{matrix}\right\}$$

ТВЕРДЫЙ ХЛОРИСТЫЙ ЦIАНЪ.

$$\left.\begin{matrix}Cy\\Br\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}CN\\Br\end{matrix}\right\}$$

БРОМИСТЫЙ ЦIАНЪ.

$$\left.\begin{matrix}Cy\\I\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}CN\\I\end{matrix}\right\}$$

IОДИСТЫЙ ЦIАНЪ.

$$\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}O$$

ЦIАНОВАЯ КИСЛОТА.

$$\left.\begin{matrix}Cy^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}(CN)^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$$

ДИЦIАНОВАЯ КИСЛОТА.

$$\left.\begin{matrix}Cy^3\\H^3\end{matrix}\right\}O^3 = \left.\begin{matrix}(CN)^3\\H^3\end{matrix}\right\}O^3.$$

ЦIАНУРОВАЯ КИСЛОТА.

$$\left.\begin{matrix}C''''\\M''\end{matrix}\right\}N''$$

ЦIАНИСТЫЯ СОЕДИНЕНIЯ МНОГОАТОМНЫХЪ РАДИКАЛОВЪ.

$$\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\H\end{matrix}\right\}O\right)'\\C''\end{matrix}\right\}N$$

ЦIАНГИДРИНЪ.

$$\left.\begin{matrix}C''^2Fe''\\C''^2M'^2\\C''^2M'^2\end{matrix}\right\}N^6$$

ЦIАНИСТОЖЕЛѢЗИСТЫЯ СОЕДИНЕНIЯ.

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C''^4M^2\\C''^4M^2\\C''^4M^2\end{matrix}\right\}Fe^{2VI}\end{matrix}\right\}N^{12}$$

ЦIАНИСТОЖЕЛѢЗНЫЯ СОЕДИНЕНIЯ.

$$\left.\begin{matrix}C''\\Cl\end{matrix}\right\}N$$

ГАЗООБРАЗНЫЙ ХЛОРИСТЫЙ ЦIАНЪ.

$$\left.\begin{matrix}C''^2\\Cl^2\end{matrix}\right\}N^2$$

ЖИДКIЙ ХЛОРИСТЫЙ ЦIАНЪ.

$$\left.\begin{matrix}C''^3\\Cl^3\end{matrix}\right\}N^3$$

ТВЕРДЫЙ ХЛОРИСТЫЙ ЦIАНЪ.

$$\left.\begin{matrix}C''\\Br\end{matrix}\right\}N$$

БРОМИСТЫЙ ЦIАНЪ.

$$\left.\begin{matrix}C''\\I\end{matrix}\right\}N$$

IОДИСТЫЙ ЦIАНЪ.

$$\left.\begin{matrix}CO''\\H\end{matrix}\right\}N$$

ЦIАНОВАЯ КИСЛОТА.

$$\left.\begin{matrix}CO''\\CO''\\H^2\end{matrix}\right\}N^2$$

ДИЦIАНОВАЯ КИСЛОТА.

$$\left.\begin{matrix}CO''\\CO''\\CO''\\H^3\end{matrix}\right\}N^3$$

ЦIАНУРОВАЯ КИСЛОТА.

$$\left.\begin{matrix}Cy\\H\\H\end{matrix}\right\}N \quad = \quad \left.\begin{matrix}CN\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

ЦIАНАМИДЪ.

$$\left.\begin{matrix}Cy^3\\H^3\\H^3\end{matrix}\right\}N^3 \quad = \quad \left.\begin{matrix}(CN)^3\\H^3\\H^3\end{matrix}\right\}N^3$$

МЕЛАМИНЪ.

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}Cy^2\\H^4\end{matrix}\right\}N^2\\\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right\} \quad = \quad \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}(CN)^2\\H^4\end{matrix}\right\}N^2\\\left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right\}$$

АММЕЛИНЪ.

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}Cy\\H^2\end{matrix}\right\}N\\\left.\begin{matrix}Cy^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2\end{matrix}\right\} \quad = \quad \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}CN\\H^2\end{matrix}\right\}N\\\left.\begin{matrix}(CN)^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2\end{matrix}\right\}$$

АМЕЛИДЪ.

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}Cy\\H^2\end{matrix}\right\}N\\\left.\begin{matrix}Cy^2\\H^2\end{matrix}\right\}S^2\end{matrix}\right\} \quad = \quad \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}CN\\H^2\end{matrix}\right\}N\\\left.\begin{matrix}(CN)^2\\H^2\end{matrix}\right\}S^2\end{matrix}\right\}$$

СУЛЬФОМЕЛЛОНОВАЯ КИСЛОТА.

$$\left.\begin{matrix}Cy^3\\H^4\\Cl\end{matrix}\right\}N^2 \quad = \quad \left.\begin{matrix}(CN)^3\\H^4\\Cl\end{matrix}\right\}N^2$$

ХЛОРОЦIАНАМИДЪ.

$$\left.\begin{matrix}(Cy^2)^3\\H^3\end{matrix}\right\}N^3 \quad = \quad \left.\begin{matrix}[(CN)^2]^3\\H^3\end{matrix}\right\}N^3$$

ГИДРОМЕЛЛОНЪ.

$$\left.\begin{matrix}(Cy^2)^3\\H\\M^2\end{matrix}\right\}N^3 \quad = \quad \left.\begin{matrix}[(CN)^2]^3\\H\\M^2\end{matrix}\right\}N^3$$

МЕТАЛЛИЧЕСКIЯ ПРОИЗВОДНЫЯ ГИДРОМЕЛЛОНА.

$$\left.\begin{matrix}(Cy^2)^3\\H^4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N^2\\O^2\end{matrix} \quad = \quad \left.\begin{matrix}[(CN)^2]^3\\H^4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N^2\\O^2\end{matrix}$$

ЦIАМЕЛЛУРОВАЯ КИСЛОТА.

$$Cy^3N^3 \quad = \quad (CN)^3N^3$$

ТРИЦIАНЪ-АМИДЪ (НЕИЗВѢСТНЫЙ).

$$\left.\begin{matrix}C^{IV}\\H^2\end{matrix}\right\}N^3$$

ЦIАНАМИДЪ.

$$\left.\begin{matrix}C^{IV}\\C^{IV}\\C^{IV}\\H^6\end{matrix}\right\}N^6$$

МЕЛАМИНЪ.

$$\left.\begin{matrix}C^{IV}\\C^{VI}\\CO''\\H^5\end{matrix}\right\}N^5$$

АММЕЛИНЪ.

$$\left.\begin{matrix}(CO'')^2\\C^{IV}\\H^4\end{matrix}\right\}N^4$$

АМЕЛИДЪ.

$$\left.\begin{matrix}(CS'')^2\\C^{IV}\\H^4\end{matrix}\right\}N^4$$

СУЛЬФОМЕЛЛОНОВАЯ КИСЛОТА.

$$\left.\begin{matrix}C''H^3\\C^{IV}H\\C^{IV}Cl\end{matrix}\right\}N^5$$

ХЛОРОЦIАНАМИДЪ.

$$\left.\begin{matrix}(C^{IV})^2H\\(C^{IV})^2H\\(C^{IV})^2H\end{matrix}\right\}N^9$$

ГИДРОМЕЛЛОНЪ.

$$\left.\begin{matrix}(C^{IV})^2H\\(C^{IV})^2M\\(C^{IV})^2M\end{matrix}\right\}N^9$$

МЕТАЛЛИЧЕСКIЯ ПРОИЗВОДНЫЯ ГИДРОМЕЛЛОНА.

$$\left.\begin{matrix}(CO'')^2,H^4\\C^{IV}\\C^{IV}\end{matrix}\right\}N^6$$

ЦIАМЕЛЛУРОВАЯ КИСЛОТА.

$$\left.\begin{matrix}C^{IV}\\C^{IV}\\C^{IV}\end{matrix}\right\}N^6$$

ТРИЦIАНАМИДЪ (НЕИЗВѢСТНЫЙ).

$$\left.\begin{matrix}Cy^3\\Cy^3\\Cy^3\end{matrix}\right\}N^9 = \left.\begin{matrix}(CN)^3\\(CN)^3\\(CN)^3\end{matrix}\right\}N^3$$

неизвѣстный полимеръ трицiанъ-амида.

$$\left.\begin{matrix}(C^{IV})^3\\(C^{IV})^3\\(C^{IV})^3\end{matrix}\right\}N^{12}$$

неизвѣстный полимеръ трицiанъ-амида.

Можно прибѣгнуть къ той или другой системѣ формулъ, смотря потому, какую реакцiю мы желаемъ изобразить. Если желаемъ показать отношенiе, существующее между свободнымъ цiаномъ, цiанистоводородною кислотою, цiановою кислотою и цiанамидомъ, то удобно употреблять формулы, въ которыхъ допускается существованiе радикала CN. Но если мы хотимъ отдать себѣ отчетъ о превращенiи цiановой кислоты въ аммонiакъ и угольный ангидритъ и объ образованiи мочевины изъ цiановой кислоты и аммонiака, то должно дать предпочтенiе формуламъ, въ которыхъ не допускается радикалъ CN.

$$\left.\begin{matrix}CO''\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = CO''O + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

карбимидъ (цiановая кислота). вода. угольный ангидритъ. аммонiакъ.

$$\left.\begin{matrix}CO''\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}CO''\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}N^2$$

карбимидъ (цiановая кислота). аммонiакъ. мочевина (второй амидъ углекислоты).

Не должно терять изъ виду, что рацiональныя формулы показываютъ не внутреннее строенiе тѣлъ, но служатъ лишь простѣйшимъ выраженiемъ тѣхъ реакцiй, къ которымъ тѣло способно. Основываясь на этомъ опредѣленiи, должно допустить для одного и того же тѣла двѣ различныя рацiональныя формулы, если это тѣло показываетъ реакцiи, принадлежащiя къ двумъ различнымъ системамъ.

АМИДЫ УГЛЕКИСЛОТЫ.

Занимаясь изученiемъ молочной кислоты и гомологовъ ея, мы показали, что каждой изъ кислотъ этого ряда соотвѣтствуютъ два изомерные моноамида и одинъ дiамидъ, но что дiамиды эти по настоящее время еще не добыты. Далѣе мы видѣли, что углекислота, т. е. первый членъ ряда, къ которому принадлежитъ молочная кислота, есть кислота двухатомная и двухосновная, между тѣмъ, какъ гомологи ея двухатомны и одноосновны.

Намъ извѣстно, что кислоты двухатомныя и двухосновныя отличаются способностью легко образовать средніе діамиды, аминовыя кислоты и имиды, поэтому должно, a priori, допустить существованіе слѣдующихъ трехъ производныхъ углекислоты $\left.\begin{matrix}CO''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$:

1) Карбаминовая кислота . . $\left.\begin{matrix}\left[\left.\begin{matrix}CO''\\H\end{matrix}\right\}O\right]\\H^2\end{matrix}\right\}N$

2) Карбимидъ . . . . $\left.\begin{matrix}CO''\\H\end{matrix}\right\}N$

3) Карбамидъ (карбодіамидъ) . $\left.\begin{matrix}CO''\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}N^2$

Можно, даже, допустить существованіе еще другихъ производныхъ, принадлежащихъ къ типамъ болѣе сгущеннымъ, напримѣръ, дикарботріамидъ, $\left.\begin{matrix}CO''\\CO''\\H^5\end{matrix}\right\}N^3$ и т. д.

Карбаминовая кислота не получена въ чистомъ видѣ и отдѣльномъ состояніи, но извѣстны многія ея производныя. Аммоніачная соль этой кислоты получается всякій разъ, когда сухой аммоніакъ соединяется съ сухимъ углекислымъ газомъ:

$$\underset{\text{угольный ангидритъ.}}{CO''O} + \underset{\text{аммоніакъ.}}{2NH^3} = \underset{\text{карбаминовый аммоній.}}{\left.\begin{matrix}\left[\left.\begin{matrix}CO''\\NH^4\end{matrix}\right\}O\right]\\H\\H\end{matrix}\right\}N}$$

Кромѣ того извѣстны производныя отъ карбаминовой кислоты, въ которой атомъ водорода замѣщенъ радикаломъ спирта или фенола. Сюда относится фенилокарбаминовая или антраниловая кислота $\left.\begin{matrix}\left[\left.\begin{matrix}CO''\\H\end{matrix}\right\}O\right]\\C^6H^5\\H\end{matrix}\right\}N$, каліевая соль которой получается при кипяченіи индиго съ растворомъ ѣдкаго кали.

Имидъ углекислоты $\left.\begin{matrix}CO''\\H\end{matrix}\right\}N$ извѣстенъ подъ названіемъ ціановой кислоты, а карбодіамидъ $\left.\begin{matrix}CO''\\H^4\end{matrix}\right\}N^2$ подъ названіемъ мочевины. Четыре

атома водорода, заключающіеся въ карбодіамидѣ, могутъ быть замѣщены радикалами спиртовъ или радикалами кислотъ; тогда образуются тѣла, извѣстныя подъ названіемъ сложныхъ мочевинъ.

Наконецъ, дикарботріамидъ $\left.\begin{matrix}(CO'')^2\\ H^5\end{matrix}\right\} N^3$ также существуетъ; онъ извѣстенъ подъ названіемъ двумочевины, и образуется при продолжительномъ нагрѣваніи мочевины до 170°.

Изъ всѣхъ амидовъ углекислоты наибольшій интересъ представляетъ мочевина и производныя ея.

Мочевина.

Обыкновенная мочевина.

Мочевина есть одна изъ важнѣйшихъ составныхъ частей мочи человѣка и млекопитающихъ, особенно плотоядныхъ; кромѣ того, она встрѣчается въ крови и поту животныхъ. Стекляная влага (humor vitreus) глаза содержитъ весьма много мочевины; по наблюденіямъ г. Миллона до 30% твердыхъ составныхъ частей этой влаги состоитъ изъ мочевины.

Для полученія мочевины изъ мочи поступаютъ слѣдующимъ образомъ: мочу выпариваютъ до шестой части объема и приливаютъ къ густой жидкости чистой азотной кислоты, безъ примѣси азотистой. Мочевина соединяется съ азотною кислотою, образуя тѣло, трудно растворимое въ водѣ. Осадокъ собираютъ, растворяютъ въ кипящей водѣ, содержащей примѣсь животнаго угля, и горячую жидкость процѣживаютъ. При охлажденіи изъ нея выдѣляются совершенно чистые кристаллы состава CH^4N^2O, NHO^3. Чтобы извлечь изъ этой соли мочевину, растворяютъ ее въ кипящей водѣ и прибавляютъ къ раствору углебаріевой соли, потомъ отдѣляютъ избытокъ углебаріевой соли процѣживаніемъ и оставляютъ жидкость для кристаллизаціи; сначала выдѣляются кристаллы азотнобаріевой соли, а потомъ кристаллизуется мочевина. Чтобы освободить мочевину отъ послѣднихъ слѣдовъ азотнобаріевой соли, перекристаллизовываютъ ее изъ спирта, въ которомъ азотнобаріевая соль совершенно не растворима.

Мочевина можетъ быть впрочемъ добыта еще и другими способами; удобнѣйшій изъ нихъ есть добываніе изъ ціановой кислоты и аммоніака, путемъ синтеза.

Первый способъ. — Соединяютъ ціановую кислоту съ аммоніакомъ, или смѣшиваютъ растворъ сѣрноаммоніачной соли съ растворомъ

ціановокаліевою солью (Wœhler, 1828). Мочевина, въ этомъ случаѣ, образуется путемъ двойнаго разложенія:

$$\left.\begin{matrix} CO'' \\ H \end{matrix}\right\} N \quad + \quad \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N \quad = \quad \left.\begin{matrix} CO'' \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} N^2$$

ЦІАНОВАЯ КИСЛОТА. АММОНІАКЪ. МОЧЕВИНА.

Не трудно понять этотъ способъ образованія мочевины, если вспомнить, что ціановая кислота есть имидъ углекислоты. Мы уже прежде видѣли, что имиды происходятъ отъ діамидовъ, вслѣдствіе выдѣленія изъ нихъ аммоніака, и что, наоборотъ, возможно приготовить діамиды, соединяя имиды съ аммоніакомъ.

Работая по этому способу, особенно удобно добыть мочевину слѣдующимъ образомъ: сплавляютъ 8 частей желтой синильной соли съ 3 частями поташа, и прибавляютъ къ сплавленной массѣ 15 частей глета. Ціанистый калій, образующійся при сплавленіи первыхъ двухъ веществъ, окисляется на счетъ кислорода, заключающагося въ глетѣ, возстановляя свинецъ. Ціановый калій растворяютъ въ водѣ и прибавляютъ къ раствору 8 частей сѣрноаммоніачной соли. Смѣсь этихъ растворовъ выпариваютъ и охлаждаютъ; по прошествіи нѣсколькихъ часовъ осѣдаютъ кристаллы сѣрнокаліевой соли. Жидкость сливаютъ, еще два раза повторяютъ сгущеніе и выдѣленіе каліевой соли; въ заключеніе, выпариваютъ жидкость до-суха, и извлекаютъ изъ остатка мочевину, обрабатывая его горячимъ спиртомъ.

Второй способъ. — Дѣйствуютъ аммоніакомъ на эѳиръ углекислоты (Natanson).

$$\left.\begin{matrix} CO'' \\ (C^2H^5)^2 \end{matrix}\right\} O^2 \quad + \quad (NH^3) \quad = \quad \left.\begin{matrix} CO'' \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} N^2 \quad + \quad 2\left(\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O\right)$$

УГОЛЬНОЭТИЛОВЫЙ ЭѲИРЪ. АММОНІАКЪ. МОЧЕВИНА. СПИРТЪ.

Должно нагрѣвать два тѣла, вступающія въ реакцію, въ продолженіе нѣкотораго времени въ запаянныхъ трубкахъ.

Третій способъ. — Мочевина получается при дѣйствіи аммоніакальнаго газа на хлористый карбонилъ (ѳосгенъ); эта реакція сопровождается образованіемъ хлористаго аммонія (нашатыря). Чтобы отдѣлить эти два тѣла другъ отъ друга прибѣгаютъ къ употребленію абсолютнаго алкоголя, въ которомъ мочевина хорошо растворяется, а нашатырь совсѣмъ нерастворимъ:

$$\left.\begin{matrix} CO'' \\ Cl^2 \end{matrix}\right\} \quad + \quad 4NH^3 \quad = \quad 2\left(\left.\begin{matrix} NH^4 \\ Cl \end{matrix}\right\}\right) \quad + \quad \left.\begin{matrix} CO'' \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} N^2$$

ХЛОРИСТЫЙ КАРБОНИЛЪ. АММОНІАКЪ. ХЛОРИСТЫЙ АММОНІЙ. МОЧЕВИНА. (Natanson).

Четвертый способъ. — Г. Вилліамсонъ добылъ въ 1847 г. мочевину, нагрѣвая смѣсь оксамида съ окисью ртути на спиртовой лампѣ. Когда масса получила сѣрый цвѣтъ, то обливаютъ ее кипящею водою, фильтруютъ и выдѣляютъ мочевину кристаллизаціею:

$$\left.\begin{matrix}C^2O^{2\prime\prime}\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}N^2 + HgO = Hg'' + CO^2 + \left.\begin{matrix}CO''\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}N^2$$

оксамидъ. окись ртути. ртуть. углекислый газъ. мочевина.

Пятый способъ. — Мочевина образуется при нагрѣваніи смѣси раствора тіоціановаго аммонія съ окисью серебра.

$$\left.\begin{matrix}CS''\\(NH^4)\end{matrix}\right\}N + Ag^2O = Ag^2S + \left.\begin{matrix}CO''\\H^4\end{matrix}\right\}N^2$$

тіоціановый аммоній. окись серебра. сѣрнистое серебро. мочевина.

Эта реакція, однако, неудобна, потому что большая часть мочевины разлагается, по мѣрѣ образованія, отъ одновременнаго вліянія воды и высокой температуры.

Шестой способъ. — Соединеніе мочевины съ азотною кислотою, а изъ него свободная мочевина, можетъ быть получена, если влить азотной кислоты въ эѳирный растворъ ціанамида:

$$\left.\begin{matrix}CN\\H^2\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}CO''\\H^4\end{matrix}\right\}N^2$$

ціанамидъ. вода. мочевина.

Мочевина, кромѣ того, получается: при дѣйствіи ѣдкихъ щелочей на креатинъ, при дѣйствіи азотной кислоты на аллантоинъ, при дѣйствіи окисляющихъ средствъ на мочевую кислоту и т. д.

Свойства. — 1) Мочевина кристаллизуется въ видѣ длинныхъ призмъ; она не имѣетъ запаха, вкусъ ея прохладителенъ, подобно вкусу селитры. Она растворяется въ водѣ и въ спиртѣ, мало въ эѳирѣ.

2) Будучи приведена въ соприкосновеніе съ нѣкоторыми солями, содержащими кристаллизаціонную воду, она отнимаетъ у нихъ эту воду, и масса принимаетъ тѣстообразный видъ. Это дѣйствіе тѣмъ болѣе странно, что мочевина вовсе не отличается сильнымъ сродствомъ къ водѣ.

3) При 120° мочевина плавится; при дальнѣйшемъ нагрѣваніи изъ нея выдѣляется аммоніакальный газъ и образуется двумочевина, которая, при усиленномъ нагрѣваніи, въ свою очередь, превращается въ аммелидъ и выдѣляетъ газы: угольный и аммоніакальный.

$$2\left(\left.\begin{array}{r}CO''\\ H^2\\ H^2\end{array}\right\}N^2\right) = \left.\begin{array}{r}H\\ H\\ H\end{array}\right\}N + \left.\begin{array}{r}CO''\\ CO''\\ H^5\end{array}\right\}N^3$$

мочевина. аммоніакъ. двумочевина.

$$2\left(\left.\begin{array}{r}CO''\\ CO''\\ H^5\end{array}\right\}N^3\right) = \left.\begin{array}{r}CO''\\ CO''\\ C^{IV}\\ H^4\end{array}\right\}N^4 + CO^2 + 2NH^3$$

двумочевина. аммелидъ. угольный ангидритъ. аммоніакъ.

4) Хлоръ разлагаетъ водный растворъ мочевины на угольный ангидритъ, азотъ и хлористый водородъ; но если пропустить сухой хлоръ сквозь расплавленную мочевину, то образуется хлористоводородная кислота, ціануровая кислота, хлористый аммоній и азотъ:

$$\left.\begin{array}{r}CO''\\ H^2\\ H^2\end{array}\right\}N^2 + \left.\begin{array}{r}H\\ H\end{array}\right\}O + 3\left(\left.\begin{array}{r}Cl\\ Cl\end{array}\right\}\right) = CO^2 + \left.\begin{array}{r}N\\ N\end{array}\right\} + 6\left(\left.\begin{array}{r}H\\ Cl\end{array}\right\}\right)$$

мочевина. вода. хлоръ. угольный ангидритъ. азотъ. хлористый водородъ.

$$3\left(\left.\begin{array}{r}CO''\\ H^2\\ H^2\end{array}\right\}N^2\right) + 3\left(\left.\begin{array}{r}Cl\\ Cl\end{array}\right\}\right) = \left.\begin{array}{r}(CO'')^3\\ H^3\end{array}\right\}N^3 + 5\left(\left.\begin{array}{r}H\\ Cl\end{array}\right\}\right) + \left.\begin{array}{r}NH^4\\ Cl\end{array}\right\} + \left.\begin{array}{r}N\\ N\end{array}\right\}$$

мочевина. хлоръ. ціануровая кислота. хлористый водородъ. хлористый аммоній. азотъ.

5) При нагрѣваніи съ водою, до 140°, въ запаянной трубкѣ, мочевина поглощаетъ двѣ частицы воды и превращается въ углеаммоніачную соль.

$$\left.\begin{array}{r}CO''\\ H\\ H^2\end{array}\right\}N + 2\left(\left.\begin{array}{r}H\\ H\end{array}\right\}O\right) = \left.\begin{array}{r}CO''\\ (NH^4)^2\end{array}\right\}O^2$$

мочевина. вода. углеаммоніачная соль.

Реакція, подобная предъидущей, происходитъ при гніеніи мочевины или при дѣйствіи на нее кипящихъ кислотъ или основаній. Въ послѣднемъ случаѣ получается, впрочемъ, не углеаммоніачная соль, но продукты измѣненія этой соли дѣйствіемъ кислотъ или основаній.

6) Азотистая кислота превращаетъ мочевину въ угольный ангидритъ, воду и азотъ:

$$\left.\begin{array}{r}CO''\\ H^2\\ H^2\end{array}\right\}N^2 + 2\left(\left.\begin{array}{r}N\\ H\end{array}\right\}O\right) = 2\left(\left.\begin{array}{r}N\\ N\end{array}\right\}\right) + CO'',O + 3\left(\left.\begin{array}{r}H\\ H\end{array}\right\}O\right)$$

мочевина. азотистая кислота. азотъ. угольный ангидритъ. вода.

Двѣ послѣднія реакціи ясно доказываютъ, что мочевина есть амидъ углекислоты.

7) Смѣсь растворовъ мочевины и азотносеребряной соли превращается, при выпариваніи, въ азотноаммоніачную соль и ціановое серебро. Въ этомъ фактѣ нѣтъ ничего удивительнаго, потому что мочевина имѣетъ составъ ціановаго аммонія, не показывая, впрочемъ, свойствъ ціановыхъ соединеній, ни свойствъ аммоніакальныхъ солей

$$\left.\begin{matrix}CO''\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}N^2 + \left.\begin{matrix}NO^{2\prime}\\Ag\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}CO''\\Ag\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}NO^{2\prime}\\NH^4\end{matrix}\right\}O$$

мочевина. азотносеребряная соль. ціановое серебро. азотный аммоній.

8) Мочевина прямо соединяется съ кислотами, на манеръ алкалоидовъ; съ кислотами: молочною, мочевою и гиппуровою она, впрочемъ, не соединяется.

Не смотря на то, что мочевина происходитъ отъ двухъ частицъ аммоніака, она вполнѣ насыщается одною частицею кислотъ: азотной или хлористоводородной.

Мочевина соединяется не только съ кислотами, но и съ солями, образуя тѣла слѣдующаго состава: соединеніе мочевины съ азотною кислотою CH^4N^2O,NHO^3, соединеніе мочевины съ азотнонатріевою солью — $CH^4N^2O,NNaO^3$, соединеніе мочевины съ хлористымъ водородомъ — CH^4N^2O,HCl, соединеніе мочевины съ хлористымъ натріемъ — $CH^4N^2O.NaCl$ и т. д.

Кромѣ того, мочевина также соединяется съ металлическими окислами, каковы: окись ртути и окись серебра. Извѣстны, напр., соединенія слѣдующихъ составовъ: $CH^4N^2O,Hg''O$; $(CH^4N^2O)^2(Hg''O)^3$; $CH^4N^2O,(Hg''O)^2$; $(CH^4N^2O)^2(Ag^2O)^3$.

Количественное опредѣленіе мочевины, заключающейся въ мочѣ. — Мы опишемъ только тѣ способы, которые приводятъ къ точнымъ результатамъ.

1) Г. Гейнцъ опредѣляетъ вѣсъ свѣжей остывшей мочи, собранной въ стеклянномъ сосудѣ, имѣющемъ емкость въ 25 куб. сантиметровъ, и дѣлитъ всю эту порцію на двѣ части. Къ первой части, вѣсомъ отъ 6 до 8 гр., онъ приливаетъ нѣсколько капель соляной кислоты, и ставитъ жидкость на двадцать четыре часа въ прохладное мѣсто; тогда изъ нея выдѣляется мочевая кислота, которую отдѣляютъ процѣживаніемъ. Процѣженную жидкость вливаютъ въ платиновый тигель, прибавляютъ къ ней 6 гр. сѣрной кислоты и медленно выпариваютъ смѣсь, до того момента, когда начнется отдѣленіе газа. Тогда

покрываютъ тигель часовымъ стекломъ, во избѣжаніе разбрасыванія жидкости, и нагрѣваютъ ее, повышая температуру до 180°. Реакція считается оконченною, когда въ тиглѣ заключается масса чернаго цвѣта.

Изъ этой массы извлекаютъ, обрабатывая ее водою, сѣрноаммоніачную соль; жидкость фильтруютъ и выпариваютъ въ фарфоровой чашкѣ до-суха. Остатокъ обливаютъ хлористоводородною кислотою и хлорною (двухлористою) платиною; образующійся при этомъ осадокъ собираютъ на фильтрѣ, обмываютъ, просушиваютъ и взвѣшиваютъ. Этотъ осадокъ состоитъ изъ двойной соли хлористаго аммонія и платины, происходящей отъ сѣрноаммоніачной соли, образовавшейся при разложеніи мочевины и отъ аммоніакальныхъ солей, существовавшихъ въ мочѣ. Кромѣ того, въ составъ этого осадка входитъ еще двойное хлористое соединеніе платины и калія, образующееся изъ каліевыхъ солей, заключавшихся въ мочѣ.

Другую порцію мочи прямо обрабатываютъ хлорною платиною. Выдѣлившійся осадокъ собираютъ и обмываютъ его съ надлежащею осторожностью; онъ содержитъ двойныя хлористыя соединенія, образовавшіяся на счетъ каліевыхъ и аммоніачныхъ солей, заключавшихся въ мочѣ. Если вычесть вѣсъ этого осадка (отнесенный къ тому же вѣсу мочи) изъ вѣса перваго осадка, то изъ разности мы узнаемъ количество хлористой аммоніакъ-платины, образовавшейся изъ мочевины. Путемъ вычисленія опредѣляютъ вѣсъ разложенной мочевины, основываясь на томъ, что двѣ частицы двойнаго хлористаго соединенія соотвѣтствуютъ одной частицѣ мочевины.

2) Г. Бунзенъ совѣтуетъ нагрѣвать, въ запаянной трубкѣ, опредѣленное количество мочи до 220° и 240°, смѣшавъ ее предварительно съ избыткомъ аммоніачнаго раствора хлористаго барія и процѣдивъ жидкость, чтобы отдѣлить осадокъ, образовавшійся изъ солей мочи. Происходящая, во время нагрѣванія, углеаммоніачная соль реагируетъ на хлористый барій и образуетъ осадокъ, состоящій изъ углебаріевой соли. По вѣсу осадка опредѣляютъ вѣсъ мочевины, основываясь на томъ, что одна частица этой соли соотвѣтствуетъ одной частицѣ мочевины.

3) Г. Миллонъ основываетъ свой способъ количественнаго опредѣленія мочевины на разложеніи этого тѣла дѣйствіемъ азотистой кислоты. Съ этою цѣлью онъ обработываетъ 15 или 20 гр. мочи кислымъ растворомъ азотнортутной соли закиси, содержащей много азотистыхъ паровъ. Газъ, выдѣляющійся при реакціи, сначала пропускаютъ чрезъ пемзу, напитанную сѣрною кислотою, для поглощенія азотистыхъ паровъ, а потомъ проводятъ его въ аппаратъ Либиха, содержащій растворъ ѣдкаго кали, предназначеный къ поглощенію уголь-

наго ангидрита. Вѣсъ мочевины узнаютъ, помножая вѣсъ угольнаго ангидрита на 1,3636.

4) Г. Либихъ приготовляетъ титрованный растворъ азотнортутной соли окиси, не содержащій избытокъ кислоты и понемногу вливаетъ этотъ растворъ въ мочу, до того момента, когда осадка болѣе не образуется. Изъ количества вылитой жидкости опредѣляютъ вѣсъ мочевины. Титрованіе раствора производится путемъ осажденія опредѣленнаго количества совершенно чистой мочевины, растворенной въ водѣ.

Должно, однако, замѣтить, что выдѣляющаяся, при работѣ, произведенной по способу Либиха, свободная кислота препятствуетъ дальнѣйшему выдѣленію осадка. Чтобы избѣгнуть ошибки, проистекающей отъ этого неудобства, должно каждый разъ, когда остановится выдѣленіе осадка, нейтрализировать жидкость баритовою водою; и только тогда можно быть увѣреннымъ, что выдѣлилась вся мочевина, когда послѣ насыщенія жидкости вышеуказаннымъ путемъ, осадка болѣе не образуется.

Способъ Либиха весьма простъ и быстро приводитъ къ весьма точнымъ результатамъ, если дополнить его необходимыми поправками.

Этимъ способомъ можно весьма удобно произвести количественное опредѣленіе мочевины, заключающейся въ крови. Отдѣливъ отвердѣвшую кровяную лепешку, приступаютъ къ удаленію изъ жидкости бѣлковины, путемъ нагрѣванія; потомъ жидкость фильтруютъ и выдѣляютъ мочевину азотнортутною солью. Собравъ осадокъ на фильтрѣ, его промываютъ, распускаютъ въ водѣ и разлагаютъ, пропуская чрезъ него струю сѣрнистаго водорода. Тогда образуется осадокъ сѣрной (двусѣрнистой) ртути, между тѣмъ какъ свободная мочевина переходитъ въ растворъ. Жидкость фильтруютъ и опредѣляютъ количество содержащейся въ ней мочевины вышеизложеннымъ способомъ.

Сложныя мочевины.

Сложными мочевинами называютъ тѣла, которыя представляютъ собою обыкновенную мочевину, въ которой водородъ частью или вполнѣ замѣщенъ радикалами спиртовъ, или радикалами кислотъ.

Сложныя мочевины, содержащія спиртовые радикалы, принадлежатъ къ типу обыкновенной мочевины, если радикалы эти одноатомны; но если они содержатъ радикалы многоатомныхъ спиртовъ, то должно отнести ихъ къ типамъ болѣе сгущеннымъ.

Намъ, слѣдовательно, предстоитъ познакомиться: 1) съ мочевинами, принадлежащими, какъ и обыкновенная мочевина, къ типу N^2H^6;

2) съ мочевинами, принадлежащими къ типу болѣе сгущенному. Между мочевинами перваго отдѣла мы должны различать: мочевины, содержащія спиртовые радикалы, и мочевины, содержащія кислотные радикалы.

Мочевины, принадлежащія къ типу N^2H^6 и содержащія спиртовые радикалы. — Въ обыкновенной мочевинѣ можно замѣщать одинъ, два, три или четыре атома водорода радикалами одноатомныхъ спиртовъ и образовать, слѣдовательно, мочевины первой, второй, третьей или четвертой степени.

Чтобы обозначить сложные мочевины названіемъ, принято ставить предъ словомъ мочевина прилагательное, составленное изъ названій радикала или радикаловъ, входящихъ въ составъ ихъ. Передъ прилагательнымъ пишутъ корни ди, три, тетра, для обозначенія числа частицъ этихъ радикаловъ.

По этому правилу составятся, напр., слѣдующія названія: этиловая мочевина, діэтиловая мочевина, этилоамиловая мочевина, тетраэтиловая мочевина и т. д.

Добываніе односпиртовыхъ мочевинъ. — Эти мочевины получаются при дѣйствіи ціановой кислоты на первичные моноамины, или при дѣйствіи аммоніака на эѳиры ціановой кислоты:

$$\left.\begin{matrix}CO''\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}CO''\\C^2H^5,H\\H^2\end{matrix}\right\}N^2$$

ціановая кислота. этилъ-аминъ. этиловая мочевина.

$$\left.\begin{matrix}CO''\\C^2H^5\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}CO''\\C^2H^5,H\\H^2\end{matrix}\right\}N^2$$

эѳиръ ціановой кислоты. аммоніакъ. этиловая мочевина.

Свойства односпиртовыхъ мочевинъ. — При дѣйствіи ѣдкихъ щелочей, эти мочевины превращаются въ углещелочную соль и въ смѣсь аммоніака съ первичнымъ моноаминомъ:

$$\left.\begin{matrix}CO''\\C^2H^5,H\\H^2\end{matrix}\right\}N^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}CO''\\K^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

этиловая мочевина. ѣдкое кали. углекаліевая соль. аммоніакъ. этилъ-аминъ.

По наблюденіямъ г. Фольгарда, мочевины, добытыя при дѣйствіи ціановой кислоты на первичные моно-амины, по физическимъ свойствамъ, нѣсколько различаются отъ мочевинъ, полученныхъ при дѣйствіи эѳи-

ровъ ціановой кислоты на аммоніакъ, хотя отношеніе ихъ къ ѣдкому кали совершенно одинаковое.

Добываніе двухспиртовыхъ мочевинъ.—*Первый способъ.*—Эти мочевины получаются при дѣйствіи первичнаго моноамина на эѳиръ ціановой кислоты:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}CO''\\ C^2H^5\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}CO''\\ (C^2H^5)^2\\ H^2\end{matrix}\right\}N^2$$

этилъ-аминъ. ціановый этилъ. діэтиловая мочевина.

Второй способъ. — Онѣ также образуются при дѣйствіи воды на ціановые эѳиры:

$$2\left(\left.\begin{matrix}CO''\\ C^2H^5\end{matrix}\right\}N\right) + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}CO''\\ (C^2H^5)^2\\ H^2\end{matrix}\right\}N^2 + CO'',O$$

ціановый этилъ. вода. діэтиловая мочевина. угольный ангидритъ.

Весьма вѣроятно, что въ этой реакціи должно отличать два періода: сначала одна частица ціановаго эѳира превращается, подъ вліяніемъ воды, въ первичный моноаминъ и угольный ангидритъ; потомъ первичный моноаминъ соединяется съ другою частицею ціановаго эѳира для образованія двухспиртовой мочевины.

Первый періодъ реакціи.

$$\left.\begin{matrix}CO''\\ C^2H^5\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N + CO'',O$$

ціановый этилъ. вода. этилъ-аминъ. угольный ангидритъ.

Второй періодъ реакціи.

$$\left.\begin{matrix}CO''\\ C^2H^5\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}CO''\\ (C^2H^5)^2\\ H^2\end{matrix}\right\}N^2$$

ціановый этилъ. этилъ-аминъ. діэтиловая мочевина.

Третій способъ. — Эти тѣла могутъ быть, наконецъ, добыты при дѣйствіи вторичнаго моноамина на ціановую кислоту:

$$\left.\begin{array}{r}CO''\\H\end{array}\right\}N + \left.\begin{array}{r}C^2H^5\\C^2H^5\\H\end{array}\right\}N = \left.\begin{array}{r}CO''\\(C^2H^5)^2\\H^2\end{array}\right\}N^2$$

ціановая кислота. — діэтилъ-аминъ. — діэтиловая мочевина.

Свойства двухспиртовыхъ мочевинъ. — 1) При дѣйствіи ѣдкихъ щелочей мочевины, полученныя дѣйствіемъ ціановыхъ эѳировъ на первичные моноамины, распадаются на углещелочную соль и на двѣ частицы первичныхъ моноаминовъ:

$$\left.\begin{array}{r}CO''\\(C^2H^5)^2\\H^2\end{array}\right\}N^2 + 2\left(\left.\begin{array}{r}K\\H\end{array}\right\}O\right) = \left.\begin{array}{r}CO''\\K^2\end{array}\right\}O^2 +$$

діэтиловая мочевина. — ѣдкое кали. — углекаліевая соль.

$$+ \left.\begin{array}{r}C^2H^5\\H\\H\end{array}\right\}N + \left.\begin{array}{r}C^2H^5\\H\\H\end{array}\right\}N$$

этилъ-аминъ. — этилъ-аминъ.

2) Тѣ изъ этихъ мочевинъ, которыя получены дѣйствіемъ воды на ціановые эѳиры, показываютъ подобное же отношеніе къ щелочамъ. Этимъ подтверждается взглядъ нашъ на исторію ихъ образованія.

3) Мочевины, добытыя при помощи вторичныхъ моноаминовъ и ціановой кислоты, разлагаются дѣйствіемъ ѣдкихъ щелочей на углещелочную соль, аммоніакъ и вторичный моноамидъ.

$$\left.\begin{array}{r}CO''\\(C^2H^5)^2\\H^2\end{array}\right\}N^2 + 2\left(\left.\begin{array}{r}K\\H\end{array}\right\}O\right) = \left.\begin{array}{r}CO''\\K^2\end{array}\right\}O^2 +$$

діэтиловая мочевина. — ѣдкое кали. — углекаліевая соль.

$$\left.\begin{array}{r}H\\H\\H\end{array}\right\}N + \left.\begin{array}{r}C^2H^5\\C^2H^5\\H\end{array}\right\}N$$

аммоніакъ. — діэтилъ-аминъ.

Различія въ свойствахъ, замѣчаемыя между видами мочевины, добытыми различными способами, указываютъ на то, что въ этихъ тѣлахъ группа ціановой кислоты и группа аммоніака остаются болѣе или менѣе раздѣленными. Подъ вліяніемъ щелочей аммоніакъ переходитъ въ свободное состояніе, между тѣмъ, какъ ціановая кислота распадается, какъ будто бы она находилась въ свободномъ состояніи.

Если мочевина составлена изъ ціановаго эѳира и этилъ-амина, то она, при дѣйствіи ѣдкаго кали, разлагается, сначала, на этилъ-аминъ и ціа-

новый этилъ. Послѣднее изъ этихъ соединеній распадается, въ свою очередь, на углещелочную соль и вторую частицу этилъ-амина.

Но если мочевина содержитъ ціановую кислоту и діэтилъ-аминъ, то вторичный моноаминъ сначала отдѣляется отъ ціановой кислоты, которая потомъ разлагается дѣйствіемъ ѣдкаго кали на углекаліевую соль и свободный аммоніакъ. Вмѣсто того, чтобы получить двѣ частицы этилъ-амина, какъ въ предъидущемъ случаѣ, мы получимъ одну частицу діэтилъ-амина и одну частицу аммоніака.

Трехспиртовыя мочевины по нынѣшнее время не добыты. Можетъ быть удастся получить ихъ путемъ нагрѣванія смѣси двухспиртовой мочевины съ іодангидритомъ спиртовъ.

Обработывая ціановый эѳиръ діэтилъ-аминомъ, г. Вюрцу не удалось получить трехспиртовую мочевину.

Четырехспиртовыя мочевины. — Г. Гофманъ, кажется, добылъ тетраэтиловую мочевину, обработывая ціановую кислоту гидратомъ тетраэтилъ-аммонія. Свойства этого тѣла недостаточно изслѣдованы.

Мочевины, содержащія кислотные радикалы. — Г. Зинину удалось замѣстить одинъ атомъ водорода въ мочевинѣ кислотными радикалами, нагрѣвая смѣсь мочевины съ хлорангидритами кислотъ.

$$\left.\begin{matrix} CO'' \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} N^2 + \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ Cl \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} CO'' \\ C^2H^3O,H \\ H^2 \end{matrix}\right\} N^2 + \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

мочевина. — хлористый ацетилъ. — ацетиловая мочевина. — хлористый водородъ.

Мы уже видѣли, что г. Пёнсгенъ добылъ ціанистую мочевину подобнымъ же образомъ, т. е. нагрѣвая мочевину съ іодистымъ ціаномъ.

До сихъ поръ не удалось добыть мочевины, въ которыхъ болѣе одного атома водорода замѣщены кислотными радикалами.

Свойства. — Если нагрѣть мочевину, содержащую кислотный радикалъ, то она распадается на ціануровую кислоту и амидъ, соотвѣтствующій той кислотѣ, радикалъ которой въ ней заключается.

$$3\left(\left.\begin{matrix} CO'' \\ C^2H^3O,H \\ H^2 \end{matrix}\right\} N^2\right) = \left.\begin{matrix} (CO'')^3 \\ H^3 \end{matrix}\right\} N^3 + 3\left(\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N\right)$$

ацетиловая мочевина. — ціануровая кислота. — ацетъ-амидъ.

Производныя мочевины, содержащія сѣру и фосфоръ. — Замѣняя, при производствѣ сложныхъ мочевинъ, ціановые эѳиры эѳиромъ тіоціановымъ и амины фосфиномъ, г. Гофманъ получилъ моче-

вину, содержащую четыре спиртовыхъ радикала. Кислородъ этой мочевины замѣщенъ сѣрою, а половина азота замѣщена фосфоромъ:

$$\left.\begin{array}{r} CS'' \\ C^6H^5 \end{array}\right\} N \;+\; P\left\{\begin{array}{l} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{array}\right. = \left.\begin{array}{r} CS'' \\ C^6H^5, C^2H^5 \\ (C^2H^5)^2 \end{array}\right\} N,P$$

тіоціановый фенилъ. — тріэтилъ фосфинъ. — ?

Мочевины, принадлежащія къ типамъ болѣе сгущеннымъ. — Обрабатывая двухлористый этиленъ-діаммоній ціановымъ серебромъ и отдѣляя продуктъ реакціи отъ нерастворимаго хлористаго серебра, съ помощью воды и спирта, г. Фольгардъ получилъ этиленовую мочевину. Эта мочевина образуется чрезъ соединеніе двухъ частицъ ціановой кислоты съ одною частицею этиленоваго діамина:

$$\left[\left.\begin{array}{r} C^2H^{4''} \\ H^2 \\ H^2 \\ H^2 \end{array}\right\} N^2\right] Cl^2 \;+\; 2\left(\left.\begin{array}{r} CO'' \\ Ag \end{array}\right\} N\right) =$$

двухлористый этиленъ-діаммоній. — ціановое серебро.

$$= \left.\begin{array}{r} CO'' \\ CO'' \\ C^2H^{4''} \\ H^2 \\ H^2 \\ H^2 \end{array}\right\} N^4 = C^4H^{10}N^4O^2 \;+\; 2\left(\left.\begin{array}{r} Ag \\ Cl \end{array}\right\}\right)$$

этиленовая мочевина. — хлористое серебро.

Подъ вліяніемъ ѣдкаго кали эта мочевина превращается въ углекаліевую соль, аммоніакъ и этиленовый діаминъ:

$$\left.\begin{array}{r} C^2H^{4''} \\ CO'' \\ CO'' \\ H^2 \\ H^2 \\ H^2 \end{array}\right\} N^4 \;+\; 4\left(\left.\begin{array}{r} K \\ H \end{array}\right\} O\right) = 2\left(\left.\begin{array}{r} CO'' \\ K^2 \end{array}\right\} O^2\right)$$

этиленовая мочевина. — ѣдкое кали. — углекаліевая соль.

$$+\; 2\left(\left.\begin{array}{r} H \\ H \\ H \end{array}\right\} N\right) \;+\; \left.\begin{array}{r} C^2H^{4''} \\ H^2 \\ H^2 \end{array}\right\} N^2$$

аммоніакъ. — этиленовый діаминъ.

Этиленовая мочевина соединяется съ хлористымъ водородомъ, въ присутствіи хлорной (двухлористой) платины, и образуетъ двойное хлористое соединеніе, соотвѣтствующее формулѣ $(C^4H^{10}N^4O^2)^2(HCl)^2, PtCl^4$. Эта мочевина, не смотря на происхожденіе ея отъ 4-хъ частицъ аммоніака, имѣетъ, однако, характеръ простой частицы этого газа, и представляетъ собою, слѣдовательно, однокислотный тетраминъ. Подвергая ціановое серебро дѣйствію бромистаго двухъ-этиловаго этиленъ-діаммонія, г. Фольгардъ получилъ двухъ-этиловую этиленъ-мочевину.

$$\left(\begin{matrix}CO''\\Ag\end{matrix}\Big\}N\right) = \left[\begin{matrix}C^2H^{4''}\\(C^2H^5)^2\\H^2\\H^2\end{matrix}\Bigg\}N^2\right]Br^2 =$$

ціановое серебро. бромистый двухъ-этиловоэтиленъ-діаммоній.

$$= 2\left(\begin{matrix}Ag\\Br\end{matrix}\Big\}\right) + \left.\begin{matrix}CO''\\CO''\\C^2H^{4''}\\(C^2H^5)^2\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}N^4$$

бромистое серебро. двухъ-этиловая этиленъ-мочевина α.

Эта мочевина разлагается дѣйствіемъ ѣдкаго кали, образуя двухъ-этиловый этиленъ-діаминъ, аммоніакъ и углекаліевую соль.

Смѣшивая этиленовый діаминъ съ ціановымъ этиломъ г. Фольгардъ получилъ мочевину, которая, по составу, ничѣмъ не отличается отъ двухъ-этиловой этиленъ-мочевины:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}N^2 + 2\left(\begin{matrix}CO''\\C^2H^5\end{matrix}\Big\}N\right) = \left.\begin{matrix}CO''\\CO''\\C^2H^{4''}\\(C^2H^5)\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}N$$

этиленовый діаминъ. ціановое серебро. двухъ-этиловая этиленъ-мочевина β.

Эти два вещества, впрочемъ, не тожественны; двухъ-этиловая этиленъ-мочевина β образуетъ, при дѣйствіи щелочей, не діэтиловый этиленъ-діаминъ и аммоніакъ, но дастъ этиленовый діаминъ и этилъ-аминъ.

$$\left.\begin{matrix}CO'' \\ CO'' \\ C^2H^{4}{}'' \\ (C^2H^5)^2 \\ H^2 \\ H^2\end{matrix}\right\} N^4 + 4\left(\begin{matrix}K \\ H\end{matrix}\right\} O\Big) = 2\left(\begin{matrix}CO'' \\ K^2\end{matrix}\right\} O^2\Big) +$$

двухъ-этиловая этиленъ-мочевина. ѣдкое кали. углекалиевая соль.

$$+ 2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5 \\ H \\ H\end{matrix}\right\} N\right) + \left.\begin{matrix}C^2H^4 \\ H^2 \\ H^2\end{matrix}\right\} N^2$$

этилъ-аминъ. этиленовый діаминъ.

Между двумя видоизмѣненіями α и β двухъ-этиловой этиленъ-мочевины существуетъ такое же различіе, какъ между діэтиловой мочевиной, получаемой изъ этилъ-амина и ціановаго эѳира, и діэтиловой мочевиною, добываемой при дѣйствіи ціановой кислоты на діэтилъ-аминъ.

ГРУППА ХИННОЙ КИСЛОТЫ И ГОМОЛОГОВЪ ЕЯ.

Въ корѣ хины заключается кислота, открытая г. Воскресенскимъ и названная имъ хинною $C^7H^{12}O^6$. Эта кислота примыкаетъ, по нѣкоторымъ изъ свойствъ, къ бензойному ряду.

Г. Лаутеманъ показалъ, что она превращается, подъ вліяніемъ іодистаго водорода, въ бензойную кислоту:

Первый періодъ реакціи:

$$C^7H^{12}O^6 + 8\left(\begin{matrix}H \\ I\end{matrix}\right\}\Big) = 4\left(\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\} O\Big) + 4\left(\begin{matrix}I \\ I\end{matrix}\right\}\Big) + C^7H^{12}O^2$$

хинная кислота. іодистый водородъ. вода. іодъ. неизвѣстное тѣло.

Второй періодъ реакціи:

$$C^7H^{12}O^2 + 3\left(\begin{matrix}I \\ I\end{matrix}\right\}\Big) = 6\left(\begin{matrix}H \\ I\end{matrix}\right\}\Big) + C^7H^6O^2$$

неизвѣстное тѣло. іодъ. іодистый водородъ. бензойная кислота.

По мнѣнію, г. Лаутемана, образованіе переходнаго тѣла $C^7H^{12}O^2$ весьма вѣроятно; но это тѣло не было получено въ отдѣльномъ состояніи.

Подвергая хинную кислоту дѣйствію окисляющихъ веществъ, особенно смѣси сѣрной кислоты съ перекисью марганца, получимъ летучія золотистыя иглы хинона $C^6H^4O^2$, открытаго г. Воскресенскимъ.

$$C^7H^{12}O^6 + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = CO^2 + 4\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) + C^6H^4O^2$$

хинная кислота. кислородъ. угольный ангидритъ. вода. хинонъ.

При дѣйствіи возстановляющихъ веществъ, хинонъ легко соединяется съ H^2, превращаясь въ гидрохинонъ $C^6H^6O^2$. Гидрохинонъ есть безцвѣтное кристаллическое вещество, растворимое въ водѣ, спиртѣ и эѳирѣ; онъ легко плавится и возгоняется. Гидрохинонъ легко соединяется съ хинономъ, образуя весьма красивые зеленые кристаллы съ металлическимъ блескомъ. Это соединеніе (зеленый гидрохинонъ) $C^6H^4O^2$, $C^6H^6O^2$ легко получается при смѣшиваніи раствора гидрохинона съ растворомъ окиси желѣза.

Отъ дѣйствія хлора (или смѣси хлорноватистаго калія съ соляною кислотою) хинонъ и гидрохинонъ превращаются въ продукты металептическаго замѣщенія.

Обработывая четырехлорохинонъ ѣдкими щелочами, мы получимъ каліевую соль двухлорохиноновой кислоты:

$$C^6Cl^4O^2 + 4\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

четыреххлорохинонъ (хлоранилъ). ѣдкое кали. хлористый калій. вода.

$$+ \left.\begin{matrix}C^6Cl^2O^2\\K^2\end{matrix}\right\}O^2$$

каліевая соль двухлорохиноновой кислоты.

Извѣстны, наконецъ, два амида хлорохиноновой кислоты: хлорохиноновый амидъ $C^6Cl^2H^4O^2N^2$ и кислота двухлорохинонаминовая $C^6H^3Cl^2NO^3$.

Хиноновая кислота $C^6H^4O^4$ по нынѣшнее время не была добыта; существованіе ея, однако, не подлежитъ никакому сомнѣнію, потому что извѣстны хлористыя производныя ея.

Что относится до раціональныхъ формулъ, наиболѣе удобныхъ для изображенія состава этихъ соединеній, то я позволю себѣ высказа слѣдующій взглядъ:

По моему мнѣнію, хинонъ есть второй алдегидъ неизвѣстнаго гликоля $C^6H^8O^2$ и образовался изъ него чрезъ выдѣленіе H^4, а гидрохинонъ есть первый алдегидъ того же гликоля, происшедшій чрезъ выдѣленіе H^2. На основаніи этой гипотезы должно дать тѣламъ этой группы слѣдующія раціональныя формулы:

Хинонъ . . . . $\left.\begin{matrix} C^6H^2O^{2\prime\prime} \\ H^2 \end{matrix}\right\}$

Двухлорохинонъ . . . . . . $\left.\begin{matrix} C^6H^2O^{2\prime\prime} \\ Cl^2 \end{matrix}\right\}$

Четырехлорохинонъ (хлоранилъ). $\left.\begin{matrix} C^6Cl^2O^{2\prime\prime} \\ Cl^2 \end{matrix}\right\}$

Хиноновая кислота. . . . . $\left.\begin{matrix} C^6H^2O^{2\prime\prime} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2$

Двухлорохиноновая кислота . $\left.\begin{matrix} C^6Cl^2O^{2\prime\prime} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2$

Хиноновый діамидъ. . . . . $\left.\begin{matrix} C^6H^2O^{2\prime\prime} \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} N^2$

Двухлорохиноновый діамидъ . $\left.\begin{matrix} C^6Cl^2O^{2\prime\prime} \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} N^2$

Хинонаминовая кислота . $\left.\begin{matrix} \left[\left.\begin{matrix} C^6H^2O^{2\prime\prime} \\ H \end{matrix}\right\} O\right]^{\prime} \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$

Хлорохинонаминовая кислота $\left.\begin{matrix} \left[\left.\begin{matrix} C^6Cl^2O^{2\prime\prime} \\ H \end{matrix}\right\} O\right] \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$

Гидрохинонъ . . . . . . $\left.\begin{matrix} \left(\left.\begin{matrix} C^6H^4O^{\prime\prime} \\ H \end{matrix}\right\} O\right) \\ H \end{matrix}\right\}$

На зеленый гидрохинонъ должно смотрѣть, какъ на соединеніе хинона съ гидрохинономъ, т. е. двухъ тѣлъ, не достигшихъ предѣла насыщенія.

Если нашъ взглядъ на гидрохинонъ справедливъ, т. е. если гидрохинонъ есть дѣйствительно алдегидъ, то должно допустить существо

ваніе двухатомной и одноосновной кислоты, составъ которой соотвѣтствуетъ формулѣ: $\left.\begin{matrix}C^6H^4O''\\H^2\end{matrix}\right\} O^2 = C^6H^6O^3$:

Гидрохинонъ изомеренъ пирокатехину (оксифеновой кислотѣ).

Въ нынѣшнее время извѣстны два гомолога хинона, именно: флоронъ $C^8H^8O^2$, получаемый при окисленіи смѣси обыкновеннаго фенола съ феноломъ крезиловымъ, и тимоилъ $C^{12}H^{16}O^2$, образующійся при окисленіи тимола $C^{10}H^{14}O$.

Флорону и тимоилу соотвѣтствуютъ тѣла, представляющія собою гомологи гидрохинона и зеленаго гидрохинона.

СОЕДИНЕНІЯ, НЕ ПОДЧИНЯЮЩІЯСЯ КЛАССИФИКАЦІИ ПО РЯДАМЪ.

Классификація по рядамъ въ нынѣшнее время не можетъ быть приложена ко всѣмъ классамъ тѣлъ, т. е. есть такія тѣла, которыя, повидимому, не подчиняются этой классификаціи. Между этими тѣлами есть такія, которыя недостаточно изслѣдованы, такъ что невозможно показать, какое мѣсто имъ слѣдуетъ занимать въ общей классификаціи. Относительно другихъ тѣлъ сомнительно, возможно ли будетъ подчинить ихъ принципамъ нашей классификаціи. Сюда относятся тѣла бѣлковыя, которыя, впрочемъ, едва ли составляютъ отдѣльные химическіе виды. Бѣлковыя вещества представляютъ собою органы, или части органовъ, и принадлежатъ, поэтому, скорѣе къ области біологіи, чѣмъ къ области химіи. Уступая, впрочемъ, общепринятому обычаю, мы рѣшаемся сказать о нихъ нѣсколько словъ и въ нашемъ курсѣ.

Мы распредѣлимъ тѣла, не подчиняющіяся классификаціи по рядамъ, на пять группъ:

1) Группа природныхъ алкалоидовъ.

2) Группа мочевой кислоты и изомеровъ ея.

3) Группа, къ которой мы отнесемъ ксантинъ, гипоксантинъ, гуанинъ, креатинъ и т. д., т. е. тѣла, весьма близкія другъ къ другу по свойствамъ.

4) Группа бѣлковыхъ веществъ.

5) Группа клеевыхъ веществъ.

ПРИРОДНЫЕ АЛКАЛОИДЫ.

Изъ нѣкоторыхъ растеній возможно извлечь вещества, которыя имѣютъ способность соединяться съ кислотами, на манеръ аммоніака и искусственныхъ алкалоидовъ (т. е. безъ выдѣленія воды), и образовать соли.

Природные алкалоиды могутъ быть раздѣлены на два отдѣла. Къ первому принадлежатъ алкалоиды, не содержащіе кислородъ; они летучи и называются поэтому летучими алкалоидами.

Ко второму отдѣлу относятъ алкалоиды, содержащіе кислородъ, и называютъ ихъ нелетучими, потому что бо́льшая часть изъ нихъ не можетъ быть превращена въ парообразное состояніе.

Алкалоиды летучіе. — Извлеченіе ихъ. — Эти алкалоиды встрѣчаются въ растеніяхъ въ видѣ солей, растворимыхъ или нерастворимыхъ. Для извлеченія растворимыхъ солей алкалоидовъ изъ растеній, приготовляютъ изъ нихъ крѣпкій настой, который обрабатываютъ избыткомъ ѣдкаго кали и взбалтываютъ съ эѳиромъ. Алкалоидъ, перешедшій въ свободное состояніе, растворяется въ эѳирѣ, вмѣстѣ съ нѣкоторыми примѣсями.

Потомъ насыщаютъ эѳирный растворъ разведенною кислотою; тогда образуется соль, растворимая въ водѣ, но нерастворимая въ эѳирѣ; при чемъ примѣси останутся въ эѳирномъ растворѣ, между тѣмъ какъ соль алкалоида растворится въ водѣ.

Обрабатывая этотъ растворъ вторично ѣдкимъ кали и эѳиромъ, мы получимъ чистый растворъ алкалоида въ эѳирѣ; этотъ растворъ нагрѣваютъ, въ продолженіе нѣкотораго времени, въ эѳирѣ до 100°, для удаленія эѳира, и остатокъ подвергаютъ перегонкѣ.

Этимъ путемъ извлекается никотинъ изъ табака.

Можно добыть летучіе алкалоиды и другимъ путемъ: смѣсь растенія съ ѣдкимъ кали подвергаютъ перегонкѣ; продуктъ перегонки насыщаютъ сѣрною кислотою, выпариваютъ до-суха и обработываютъ спиртомъ, въ которомъ растворяется соль алкалоида, между тѣмъ какъ постоянная примѣсь — сѣрная соль аммонія — останется нерастворенною. Изъ раствора извлекаютъ алкалоидъ, разлагая его ѣдкимъ кали и взбалтывая съ эѳиромъ. Этимъ путемъ извлекается конiинъ изъ сѣмянъ болиголова (Conium maculatum).

Если алкалоиды находятся въ растеніяхъ въ видѣ нерастворимыхъ солей, то превращаютъ ихъ, предварительно, въ растворимую форму, кипятя растеніе съ соляною или разведенною сѣрною кислотами.

Свойства. — Эти алкалоиды, въ свойствахъ своихъ, вполнѣ тоже-

ственны алкалоидамъ искусственнымъ. Часть ихъ водорода можетъ быть замѣщена спиртовыми радикалами. Вводя въ летучіе алкалоиды, извѣстные нынѣшнему времени, одинъ или два спиртовыхъ радикала, мы превратимъ ихъ въ третичныя или тетра основанія. Конiинъ $C^8H^{15}N$, напр., есть основаніе вторичное $\left.\begin{matrix}C^8H^{14}\\H\end{matrix}\right\}N$. Такъ какъ это тѣло не было добыто путемъ синтетическимъ, то невозможно опредѣлить съ точностью, составляютъ ли радикалы, вступившіе въ реакцію вмѣсто H^2 или H^3, группы двухъ-или трехъ-атомныя, или нѣсколько отдѣльныхъ одноатомныхъ группъ. Для конiина, напр., можно допустить формулу $\left.\begin{matrix}C^4H^{7\prime}\\C^4H^{7\prime}\\H\end{matrix}\right\}N$ или формулу $\left.\begin{matrix}C^8H^{14\prime\prime}\\H\end{matrix}\right\}N$.

Хотя извѣстно, что летучіе алкалоиды имѣютъ строеніе аналогичное строенію сложныхъ аммоніаковъ, но въ нынѣшнее время нѣтъ возможности рѣшить, къ какому ряду они принадлежатъ. Поэтому мы согласились причислить ихъ къ тѣламъ, не подчиняющимся классификаціи по рядамъ.

Алкалоиды этого отдѣла принадлежатъ къ сильнѣйшимъ ядамъ.

Алкалоиды нелетучіе. — Извлеченіе ихъ. — Способъ извлеченія этихъ алкалоидовъ различенъ, смотря по тому, растворимы ли они въ водѣ или нѣтъ. Если они нерастворимы или мало растворимы въ этой жидкости — свойство, принадлежащее большинству изъ этихъ алкалоидовъ, — то приготовляютъ изъ растеній густой экстрактъ. Для этого обрабатываютъ ихъ чистою водою, если алкалоиды въ ней растворимы, или водою, смѣшанною съ минеральною кислотою, если алкалоиды въ водѣ нерастворимы. Потомъ жидкость процѣживаютъ, сгущаютъ и обрабатываютъ известью, аммоніакомъ или угленатріевою солью. Осадокъ собираютъ на фильтрѣ, обмываютъ и просушиваютъ. Въ заключеніе обливаютъ осадокъ крѣпкимъ спиртомъ, въ которомъ алкалоидъ растворяется; растворъ фильтруютъ и процѣживаютъ. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ требуется обезцвѣтить жидкость животнымъ углемъ. Иногда очищаютъ алкалоидъ отъ примѣсей, подвергая его ряду операцій, различныхъ для каждаго изъ алкалоидовъ. Мы не займемся описаніемъ этихъ операцій, скажемъ только, что онѣ представляютъ частные случаи примѣненія тѣхъ способовъ, которые были описаны нами въ статьѣ о непосредственномъ анализѣ.

Если алкалоидъ въ водѣ растворяется, то стараются превратить его въ растворимое хлористое соединеніе или соединяютъ его съ сѣрною кислотою. Въ первомъ случаѣ обрабатываютъ соль небольшимъ

избыткомъ окиси серебра, а во второмъ случаѣ приливаютъ къ жидкости баритовой воды, пока болѣе не образуется осадка.

Въ томъ и другомъ случаѣ алкалоидъ остается растворенньмъ въ водѣ. Жидкость фильтруютъ и выпариваютъ.

Свойства. — Всѣ алкалоиды этого отдѣла содержатъ кислородъ; большая часть изъ нихъ имѣютъ явственныя щелочныя свойства и легко насыщаютъ даже самыя энергическія кислоты.

2) Растворъ двойнаго іодистаго соединенія калія и ртути и фосфоро-молибденовый натрій выдѣляютъ всѣ безъ исключенія алкалоиды изъ растворовъ, даже весьма слабыхъ. Эти два реактива весьма важны съ точки зрѣнія аналитической, потому что при помощи ихъ можно выдѣлять изъ растворовъ всѣ алкалоиды, между тѣмъ какъ они съ другими тѣлами осадковъ не образуютъ.

3) Во время перегонки съ ѣдкимъ кали или натромъ, нелетучіе алкалоиды обыкновенно разлагаются, образуя, между прочимъ, летучіе алкалоиды. Изъ цинхонина, напр., образуются, при этихъ условіяхъ, хинолеинъ C^9H^7N, лепидинъ $C^{10}H^9N$, іиридинъ $C^{10}H^5N$, пиколинъ C^6H^7N, лутидинъ C^7H^9N и коллидинъ $C^8H^{11}N$.

4) Іодистый этилъ или іодистый метилъ прямо соединяются съ алкалоидами. Продуктъ соединенія превращается, при дѣйствіи влажной окиси серебра, въ гидратъ тетрааммонія. Алкалоиды представляютъ, слѣдовательно, третичныя основанія; они въ нѣкоторыхъ случаяхъ моноамины, въ другихъ — діамины и т. д.

5) Большая часть нелетучихъ алкалоидовъ принадлежитъ къ сильнымъ ядамъ.

Строеніе нелетучихъ алкалоидовъ. — Долгое время сравнивали природные алкалоиды, содержащіе кислородъ, съ мочевиною, т. е. смотрѣли на нихъ, какъ на основные амиды. Этотъ взглядъ въ нынѣшнее время едва ли можетъ быть допущенъ, тѣмъ болѣе, что большинство алкалоидовъ суть сильныя основанія, между тѣмъ какъ мочевины принадлежатъ къ основаніямъ весьма слабымъ.

Удобнѣе отнести природные алкалоиды, содержащіе кислородъ, къ тому классу, къ которому принадлежатъ искусственные алкалоиды, открытые г. Вюрцомъ. Они, на самомъ дѣлѣ, различаются отъ послѣднихъ только тѣмъ, что не содержатъ болѣе типическаго водорода, который могъ бы быть замѣщенъ спиртовыми радикалами. Но еслибы удалось замѣстить водородъ въ алкалоидахъ г. Вюрца спиртовыми радикалами; если бы, напр., возможно было замѣстить три атома водорода въ тріоксиэтилъ-аминѣ $\left(\begin{matrix} C^2H^{4\prime\prime} \\ H \end{matrix} \Big\{ O \right)^3 N$ тремя атомами этила, то

мы получили бы тѣло, ни свойствами, ни составомъ не отличающееся отъ природныхъ алкалоидовъ.

$$\left.\begin{matrix}\left[\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O\right]'\\\left[\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O\right]'\\\left[\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O\right]'\end{matrix}\right\} N = C^{12}H^{27}NO^3$$

Важнѣйшіе изъ нелетучихъ алкалоидовъ суть:

АЛКАЛОИДЫ ИЗЪ СѢМЯНЪ PEGANUM HARMALA.

Гармалинъ . . . . $C^{13}H^{14}N^2O$
Гарминъ . . . . $C^{13}H^{12}N^2O$

АЛКАЛОИДЫ, ЗАКЛЮЧАЮЩІЕСЯ ВЪ ОПІИ.

Морфинъ . . . . $C^{17}H^{19}NO^3$,2aq.
Кодеинъ . . . . $C^{18}H^{21}NO^3$,2aq.
Тебаинъ . . . . $C^{19}H^{21}NO^3$
Папаверинъ . . . . . . $C^{20}H^{21}NO^4$
Наркотинъ . . . . . . $C^{23}H^{25}NO^7$
Нарцеинъ . . . . . . $C^{23}H^{29}NO^9$

АЛКАЛОИДЫ ИЗЪ ЧЕЛИБУХИ (nux vomica).

Стрихнинъ . . . . $C^{21}H^{22}N^2O^2$
Бруцинъ . . . . $C^{23}H^{26}N^2O^4$,4aq

АЛКАЛОИДЫ ИЗЪ КОРЫ ХИНЫ.

Хининъ . . . .
Хинидинъ . . . . . } $C^{20}H^{24}N^2O^2$ + 3aq
Хиницинъ . . . . .

Цинхонинъ . . . . .
Цинхонидинъ . . . . } $C^{20}H^{24}N^2O$
Цинхонницинъ . . . .

Арицинъ . . . . $C^{23}H^{26}N^2O^4$

АЛКАЛОИДЪ ИЗЪ ACONITUM NAPELLUS.

Аконитинъ . . . . $C^{30}H^{47}NO^{7}$

АЛКАЛОИДЪ ИЗЪ VERATRUM ALBUM.

Вератринъ. . . . . $C^{17}H^{21}NO^{3}$?

ГРУППА МОЧЕВОЙ КИСЛОТЫ.

Мочевая кислота, $C^5H^4N^4O^3$, важнѣйшій членъ этой группы, заключается въ мочѣ почти всѣхъ животныхъ. Пометъ змѣй состоитъ почти исключительно только изъ аммоніачной соли мочевой кислоты; пометъ и моча птицъ также содержатъ много этой кислоты. Здоровый человѣкъ выдѣляетъ ежедневно не болѣе 0,5 грамма мочевой кислоты.

Мочевую кислоту обыкновенно добываютъ изъ змѣинаго помета. Для этого кипятятъ истолченный пометъ, облитый слабымъ растворомъ ѣдкаго кали, или ѣдкаго натра, до полнаго растворенія его; потомъ жидкость фильтруютъ и насыщаютъ соляною или слабою сѣрною кислотою. Тогда выдѣлится мочевая кислота въ видѣ клочковато-студенистаго осадка, который со временемъ принимаетъ кристаллическій видъ. Можно также добыть эту кислоту изъ гуано. Для этого кипятятъ гуано съ растворомъ буры (1 ч. буры на 120 ч. воды), жидкость процѣживаютъ, обезцвѣчиваютъ животнымъ углемъ и выдѣляютъ изъ нея мочевую кислоту, смѣшивая ее съ соляною кислотою.

При медленномъ испареніи слабыхъ растворовъ, мочевая кислота получается въ видѣ крупныхъ кристалловъ, содержащихъ двѣ частицы воды.

Въ водѣ мочевая кислота почти нерастворима (1 ч. кислоты требуетъ для растворенія 15,000 ч. воды при 20°, и 1,800 ч. кипящей); въ спиртѣ и эѳирѣ мочевая кислота совсѣмъ не растворяется.

Мочевая кислота двухосновна; соли ея, кромѣ среднихъ щелочныхъ, мало растворимы.

При дѣйствіи окисляющихъ веществъ мочевая кислота легко распадается на мочевину и аллоксанъ:

$$\underset{\text{мочевая кислота.}}{C^5H^4N^4O^3} + \underset{\text{вода.}}{H^2O} + \underset{\text{кислородъ.}}{O} = \underset{\text{аллоксанъ.}}{C^4H^2N^2O^4} + \underset{\text{мочевина.}}{CH^4N^2O}$$

Съ щелочами аллоксанъ вступаетъ въ соединеніе, превращаясь въ аллоксановую кислоту $C^4H^4N^2O$:

$$C^4H^2N^2O^4 + H^2O = C^4H^4N^2O^5$$

аллоксанъ. вода. аллоксановая кислота.

При дѣйствіи на аллоксанъ возстановляющими средствами, онъ превращается въ аллоксантинъ.

$$2C^4H^2N^2O^4 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = C^8H^6N^4O^8$$

аллоксанъ. водородъ. аллоксантинъ.

При дальнѣйшемъ дѣйствіи водороднаго газа, аллоксанъ превращается въ діалуровую кислоту $C^4H^4N^2O^4$:

$$C^4H^2N^2O^4 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = C^4H^4N^2O^4$$

аллоксанъ. водородъ. діалуровая кислота.

Соли аллоксановой кислоты распадаются при кипяченіи растворовъ ихъ на соль мезоксалевой кислоты и мочевину.

$$C^4H^2BaN^2O^5 + H^2O = C^3Ba''O^5 + CH^4N^2O$$

аллоксановый барій. вода. мезоксалевый барій. мочевина.

Исходя, слѣдовательно, отъ аллоксана, перваго продукта окисленія мочевой кислоты, мы должны получить слѣдующій рядъ соединеній:

Аллоксанъ $C^4H^2N^2O^4$.

Аллоксановая кислота $C^4H^4N^2O^5$ = одной частицѣ аллоксана + одной частицѣ воды.

Аллоксантинъ $C^8H^6N^4O^8$ = двумъ частицамъ аллоксана + два атома водорода.

Діалуровая кислота $C^4H^4N^2O^4$ = одной частицѣ аллоксана + одной частицы водорода.

Мезоксалевая кислота $C^3H^2O^5$.

Этому ряду соединеній соотвѣтствуетъ другой рядъ, къ изученію котораго мы теперь приступимъ. При окисленіи аллоксана, дѣйствіемъ азотной кислоты, отдѣляется углекислый газъ и образуется парабановая кислота $C^3H^2N^2O^3$.

$$2C^4H^2N^2O^4 + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = 2CO^2 + 2C^3H^2N^2O^3$$

аллоксанъ. кислородъ. угольный ангидритъ. парабановая кислота.

Парабановая кислота соединяется съ аммоніакомъ, превращаясь въ аммоніакальную соль другой кислоты, именно оксалуровой, которая также относится къ парабановой кислотѣ, какъ аллоксановая кислота къ аллоксану.

Оксалуровая кислота образуется, слѣдовательно, изъ парабановой присоединеніемъ къ послѣдней элементовъ воды.

$$C^3H^2N^2O^3 + H^2O = C^3H^4N^2O^4$$

ПАРАБАНОВАЯ КИСЛОТА. ВОДА. ОКСАЛУРОВАЯ КИСЛОТА.

Водный растворъ оксалуровой кислоты распадается, при кипяченіи, на щавелевую кислоту и мочевину.

$$C^3H^4N^2O^4 + H^2O = C^2H^2O^4 + CH^4N^2O$$

ОКСАЛУРОВАЯ КИСЛОТА. ВОДА. ЩАВЕЛЕВАЯ КИСЛОТА. МОЧЕВИНА.

Подъ вліяніемъ водороднаго газа in statu nascenti парабановая кислота превращается въ оксалантинъ.

$$2C^3H^2N^2O^3 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = C^6H^6N^4O^6$$

ПАРАБАНОВАЯ КИСЛОТА. ВОДОРОДЪ. ОКСАЛАНТИНЪ.

Оксалантинъ, вѣроятно, тожественъ лейкотуровой кислотѣ (acide leucoturique), образующейся при кипяченіи раствора аллоксановой кислоты. При этой реакціи образуется, кромѣ того, аллантуровая кислота $C^3H^4N^2O^3$, отличающаяся отъ парабановой кислоты тѣмъ, что она содержитъ H^2 болѣе, точно такъ какъ діалуровая кислота, по составу, отличается отъ аллоксана двумя атомами водорода.

$$C^3H^2N^2O^3 + H^2 = C^3H^4N^2O^3$$

ПАРАБАНОВАЯ КИСЛОТА. ВОДОРОДЪ. АЛЛАНТУРОВАЯ КИСЛОТА.

Не трудно понять исторію образованія этихъ продуктовъ изъ разлагающейся аллоксановой кислоты. Сначала образуются:

$$C^4H^4N^2O^5 = CO^2 + H^2 + C^3H^2N^2O^3$$

АЛЛОКСАНОВАЯ КИСЛОТА. УГОЛЬНЫЙ АНГИДРИТЪ. ВОДОРОДЪ. ПАРАБАНОВАЯ КИСЛОТА.

Водородъ, отдѣляющійся при этой реакціи, дѣйствуетъ на парабановую кислоту и превращаетъ ее въ кислоты: лейкотуровую и аллантуровую.

Существуютъ, слѣдовательно, четыре производныя отъ парабановой кислоты, которыя находятся къ ней въ такомъ же отношеніи, какъ производныя аллоксана къ аллоксану.

Парабановая кислота $C^3H^2N^2O^3$.

Оксалуровая кислота $C^3H^4N^2O^4$ = парабановой кислотѣ + частица воды.

Оксалантинъ или лейкотуровая кислота $C^6H^6N^4O^6$ = двумъ частицамъ парабановой кислоты + H^2.

Аллантуровая кислота $C^3H^4N^2O^3$ = частицѣ парабановой кислоты + H^2.

Щавелевая кислота $C^2H^2O^4$.

При разложенiи аллоксановой кислоты, путемъ кипяченiя ея раствора, образуется, кромѣ продуктовъ выше приведенныхъ, еще одно тѣло, содержащее менѣе кислорода. Это тѣло называется гидантоинъ; составъ его выражается формулою $C^3H^4N^2O^2$ (Baeyer). Гидантоинъ содержитъ, слѣдовательно, кислорода однимъ атомомъ менѣе, чѣмъ аллантуровая кислота.

$$\underset{\text{аллантуровая кислота.}}{2C^3H^4N^2O^3} = \underset{\text{гидантоинъ.}}{2C^3H^4N^2O^2} + \underset{\text{кислородъ.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}}$$

Гидантоинъ находится въ близкомъ отношенiи къ аллитуровой кислотѣ, добытой г. Шлиперомъ (Schlieper) при дѣйствiи кипящей соляной кислоты на аллоксантинъ. Аллитуровая кислота также относится къ гидантоину, какъ оксалантинъ къ аллантуровой кислотѣ, или какъ аллоксантинъ къ дiалуровой кислотѣ.

Есть, слѣдовательно, причины допустить существованiе третьяго ряда, параллельнаго двумъ остальнымъ, послѣднiй и первые два члена котораго пока еще не извѣстны, два же предпослѣднiе члена, именно: аллитуровая кислота и гидантоинъ, уже открыты.

Соотношенiе, существующее между членами трехъ этихъ рядовъ, уяснится изъ слѣдующихъ уравненiй:

$C^4H^2N^2O^4$ аллоксанъ.	—	CO	=	$C^3H^2N^2O^3$ парабановая кислота.	—	O	=	$C^3H^2N^2O^2$ неизвѣстное тѣло.
$C^4H^4N^2O^5$ аллоксановая кислота.	—	CO	=	$C^3H^4N^2O^4$ оксалуровая кислота.	—	O	=	$C^3H^4N^2O^3$ неизвѣстное тѣло.
$C^8H^6N^4O^8$ аллоксантинъ.	—	2CO	=	$C^6H^6N^4O^6$ оксалантинъ (лейкотуровая кислота).	—	2O	=	$C^6H^6N^4O^4$ аллитуровая кислота.
$C^4H^4N^2O^4$ дiалуровая кислота.	—	CO	=	$C^3H^4N^2O^3$ аллантуровая кислота.	—	O	=	$C^3H^4N^2O^2$ гидантоинъ.
$C^3H^2O^5$ мезоксалевая кислота.	—	CO	=	$C^2H^2O^4$ щавелевая кислота.	—	O	=	$C^2H^2O^3$ неизвѣстное тѣло.

Къ мочевой кислотѣ примыкаютъ еще два соединенія, не принадлежащія, впрочемъ, къ вышеприведеннымъ тремъ группамъ. Эти соединенія суть: гидуриловая кислота $C^6H^6N^4O^6$, образующаяся при нагрѣваніи смѣси діалуровой кислоты съ глицериномъ до 150°, и аллантоинъ $C^4H^6N^4O^3$, получаемый при кипяченіи раствора мочевой кислоты съ перекисью свинца.

$$\underset{\text{мочевая кислота.}}{C^5H^4N^4O^3} + \underset{\text{вода.}}{H^2O} + \underset{\text{перекись свинца.}}{PbO^2} = \underset{\text{углесвинцовая соль.}}{\left.\begin{matrix}CO''\\Pb\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{аллантоинъ.}}{C^4H^6N^4O^3}$$

Чтобы добыть аллантоинъ всыпаютъ въ кипящую смѣсь мочевой кислоты съ водою перекись свинца, небольшими порціями, до тѣхъ поръ, пока цвѣтъ перекиси свинца болѣе не измѣняется въ бѣлый. Потомъ жидкость процѣживаютъ, выдѣляютъ изъ нея свинецъ сѣрнистымъ водородомъ и выпариваютъ для кристаллизаціи.

Аллантоинъ заключается въ зародышной жидкости коровъ.

При дѣйствіи іодистаго водорода, аллантоинъ превращается въ гидантоинъ и мочевину. Эта реакція сопровождается выдѣленіемъ іода:

$$\underset{\text{аллантоинъ.}}{C^4H^6N^4O^3} + \underset{\text{іодистый водородъ.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\I\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{мочевина.}}{CH^4N^2O} + \underset{\text{гидантоинъ.}}{C^3H^4N^2O^2} + \underset{\text{іодъ.}}{\left.\begin{matrix}I\\I\end{matrix}\right\}}$$

Аллоксану, аллоксановой кислотѣ, діалуровой кислотѣ и оксалуровой кислотѣ соотвѣтствуютъ амиды, со свойствами которыхъ мы теперь познакомимся.

Дѣйствуя на аллоксанъ, при слабомъ нагрѣваніи, ѣдкимъ аммоніакомъ, получаютъ тѣло, которое называютъ микомелиновою кислотою. Это тѣло есть амидъ аллоксана и соотвѣтствуетъ формулѣ $C^4H^4N^4O^2$.

$$\underset{\text{аллоксанъ.}}{C^4H^2N^2O^4} + \underset{\text{аммоніакъ.}}{2NH^3} = \underset{\text{аллоксанъ-амидъ.}}{C^4H^4N^4O^2} + \underset{\text{вода.}}{2H^2O}$$

Приливая растворъ нашатыря въ растворъ аллоксантина, получимъ діалурамидъ (урамилъ) $C^4H^5N^3O^3$, аллоксанъ и хлористый водородъ.

$$\underset{\text{аллоксантинъ.}}{C^8H^6N^4O^8} + \underset{\text{нашатырь.}}{NH^4Cl} = \underset{\text{урамилъ.}}{C^4H^5N^3O^3} + \underset{\text{аллоксанъ.}}{C^4H^2N^2O^4} + \underset{\text{хлористый водородъ.}}{HCl}$$
$$+ \underset{\text{вода.}}{H^2O}$$

Подвергая діалурамидъ медленному окисленію, т. е. обрабатывая его окисью серебра или окисью ртути, получаютъ аммоніакальную

соль пурпуровой кислоты, называемую обыкновенно мурексидомъ. Изслѣдованія г. Бейльштейна показали, что мурексидъ есть аммоніакальная соль особой кислоты, называемой пурпуровою, которая въ свою очередь представляетъ собою амидъ аллоксантина. Пурпуровая кислота не добыта въ свободномъ состояніи. Реакція образованія мурексида видна изъ уравненія:

$$\underset{\text{діалуръ-амидъ.}}{C^4H^6N^3O^3} + \underset{\text{кислородъ.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{мурексидъ.}}{C^8H^4(NH^4)N^5O^6} + \underset{\text{вода.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)}$$

Гг. Розингъ и Шишковъ обрабатывали аллоксанъ аммоніакомъ въ присутствіи ціанистоводородной кислоты и получили тѣло, названное ими оксаланомъ. Составъ оксалана соотвѣтствуетъ формулѣ $C^3H^5N^3O^3$; образованіе его видно изъ уравненія:

$$\underset{\text{аллоксанъ.}}{2C^4H^2N^2O^4} + \underset{\text{вода.}}{H^2O} + \underset{\text{аммоніакъ.}}{NH^3} = \underset{\text{оксаланъ.}}{C^3H^5N^3O^3}$$

$$+ \underset{\text{діалуровая кислота.}}{C^4H^4N^2O^4} + \underset{\text{угольный ангидритъ.}}{CO^2}$$

Г. Штрекеръ показалъ, что должно смотрѣть на это тѣло, какъ на амидъ оксалуровой кислоты. Замѣняя, въ производствѣ этого тѣла, аммоніакъ этилъ-аминомъ, анилиномъ или толуидиномъ, ему удалось добыть соединенія, представлявшія собою оксаланъ, въ которомъ одинъ атомъ водорода былъ замѣщенъ этиломъ, фениломъ или бензиломъ. Продуктъ, содержащій фенилъ, тожественъ фенилъ-оксалурамиду (оксалуранилидъ), добытому Лораномъ и Герарομъ при дѣйствіи анилина на парабановую кислоту:

$$\underset{\text{парабановая кислота.}}{C^3H^2N^2O^3} + \underset{\text{анилинъ.}}{\left.\begin{matrix}C^6H^5\\H^2\end{matrix}\right\}N} = \underset{\text{фениловый оксалуръ-амидъ.}}{C^3H^4(C^6H^5)N^3O^3}$$

Въ заключеніе намъ остается еще сказать нѣсколько словъ о тіонуровой кислотѣ $C^4H^5N^3O^4,SO^2$. Это тѣло, содержащее элементы аллоксана, аммоніака и сѣрнистаго ангидрита, получается, если пропустить чрезъ кипящій растворъ аллоксана въ аммоніакѣ струю сѣрнистаго ангидрита.

$$\underset{\text{аллоксанъ.}}{C^4H^2N^2O^4} + \underset{\text{аммоніакъ.}}{NH^3} + \underset{\text{сѣрнистый ангидритъ.}}{SO^2} = \underbrace{C^4H^5N^3SO^6 = C^4H^5N^3O^4,SO^2}_{\text{тіонуровая кислота.}}$$

Водный растворъ тіонуровой кислоты разлагается, при кипяченіи, на сѣрную кислоту и діалуровый амидъ.

$$\underset{\text{тіонуровая кислота.}}{C^4H^5N^3O^4,SO^2} + \underset{\text{вода.}}{H^2O} = \underset{\text{сѣрная кислота.}}{\left.\begin{matrix}SO^{2\prime\prime}\\ H^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{діалуровый амидъ.}}{C^4H^5N^3O^3}$$

Чтобы понять исторію образованія этихъ аммоніакальныхъ производныхъ, должно вспомнить, что аллоксанъ, соединяясь съ водородомъ, превращается въ діалуровую кислоту; что діалуровая кислота, будучи подвержена дѣйствію окисляющихъ средствъ, снова превращается въ аллоксанъ и что, наконецъ, аллоксантинъ есть соединеніе аллоксана съ діалуровою кислотою.

При дѣйствіи аммоніака на аллоксанъ, эти тѣла соединяются, съ выдѣленіемъ воды, и образуется амидъ аллоксана или микомелиновая кислота.

Если ввести въ реакцію сѣрнистый ангидритъ, то тѣла, приведенныя въ соприкосновеніе, вступаютъ въ соединеніе другъ съ другомъ; но если нагрѣть образовавшееся тѣло, то оно распадается на сѣрную кислоту и амидъ діалуровой кислоты.

Діалуровый амидъ можетъ также образоваться при дѣйствіи аммоніакальныхъ солей на аллоксантинъ. Но въ такомъ случаѣ реакція сопровождается отдѣленіемъ аллоксана.

Понятно также, что діалуровый амидъ, при окисленіи, превращается въ амидъ аллоксантина, выдѣливъ часть водорода.

Способы качественнаго и количественнаго опредѣленія мочевой кислоты. — *Качественное опредѣленіе* Обрабатываютъ мочевую кислоту азотною кислотою, выпаривая смѣсь въ водяной банѣ до суха, и остатокъ обливаютъ аммоніакомъ. Тогда образуется мурексидъ (аммоніакальная соль пурпуровой кислоты), отличающійся красивымъ краснымъ цвѣтомъ.

Количественное опредѣленіе. Въ опредѣленное, по вѣсу, количество мочи вливаютъ нѣсколько капель соляной кислоты (если въ мочѣ нѣтъ бѣлковины) или кислоты уксусной, или фосфорной (если моча содержитъ бѣлковину). Чрезъ 24 часа собираютъ осадокъ на фильтрѣ, предварительно взвѣшанномъ; промываютъ его, сушатъ и взвѣшиваютъ.

ГУАНИНЪ, КСАНТИНЪ, ГИПОКСАНТИНЪ и т. д....

Гуанинъ $C^5H^5N^5O$, **ксантинъ** $C^5H^4N^4O^2$, **гипоксантинъ** $C^5H^4N^4O$.

Эти три тѣла, по составу и по реакціямъ, стоятъ близко къ мочевой кислотѣ; они заключаются въ организмѣ животныхъ и могутъ быть извлечены слѣдующимъ способомъ, описаннымъ г. Шereромъ.

Чтобы приготовить ксантинъ и гипоксантинъ берутъ до сорока килограммовъ конины, освобожденной отъ жира, рубятъ ее, обливаютъ холодною водою и оставляютъ на 24 часа. Потомъ отжимаютъ жидкость отъ мяса прессомъ; кипятятъ остатокъ, въ продолженіе нѣсколькихъ минутъ, съ новымъ количествомъ воды и снова отжимаютъ. Жидкость, приготовленную при обыкновенной температурѣ, кипятятъ для свертыванія бѣлка и смѣшиваютъ ее съ тою жидкостью, которая извлечена путемъ нагрѣванія. Потомъ приливаютъ къ жидкости баритовой воды до тѣхъ поръ, пока перестанетъ выдѣляться осадокъ; жидкость кипятятъ, фильтруютъ и осторожно выпариваютъ на слабомъ огнѣ.

Когда жидкость достаточно сгустилась, то оставляютъ ее на нѣсколько дней въ прохладномъ мѣстѣ; потомъ вынимаютъ выдѣлившіеся кристаллы креатина и продолжаютъ сгущать маточный разсолъ. Черезъ нѣсколько дней изъ него снова выдѣлились кристаллы креатина и бѣлый порошекъ, состоящій изъ ксантина и гипоксантина. Этотъ легкій порошекъ можно легко отдѣлить отъ тяжелыхъ кристалловъ креатина путемъ отмучиванія.

Отдѣливъ бѣлый порошокъ отъ кристалловъ креатина, растворяютъ его въ водѣ и смѣшиваютъ растворъ его съ маточнымъ разсоломъ креатина. Къ жидкости приливаютъ растворъ уксусномѣдной соли и смѣсь выпариваютъ. Тогда образуется обильный осадокъ, который собираютъ на фильтрѣ и обмываютъ горячею водою. Когда промывныя воды не показываютъ болѣе никакого окрашиванія, то приступаютъ къ растворенію осадка въ разведенной соляной кислотѣ, пропускаютъ чрезъ жидкость струю сѣрнистаго водорода для выдѣленія мѣди, нагрѣваютъ ее до кипѣнія и фильтруютъ, поддерживая кипѣніе.

При сгущеніи жидкости образуются кристаллическія пленки, которыя удаляются по мѣрѣ ихъ образованія. Потомъ продолжаютъ сгущать жидкость, въ которой, чрезъ нѣкоторое время, образуется множество игольчатыхъ кристалловъ.

Эти иглы перекристаллизовываютъ изъ соляной кислоты и обезцвѣчиваютъ ихъ животнымъ углемъ. Они состоятъ изъ хлористоводо-

роднаго гипоксантина и даютъ, при разложеніи аммоніакомъ, свободный гипоксантинъ $C^5H^4N^4O$.

Кристаллическія пленки, выдѣлившіяся сначала, очищаютъ точно такимъ же образомъ; они состоятъ изъ хлористоводороднаго ксантина и превращаются, при дѣйствіи аммоніака, въ ксантинъ $C^5H^4N^4O^2$.

Чтобы получить гуанинъ, подвергаютъ поджелудочную железу (Pancreas) обработкѣ, подобной вышеописанной. Тогда также выдѣляются кристаллическія пленки, состоящія изъ хлористоводороднаго ксантина, и призматическіе кристаллы, состоящіе изъ хлористоводороднаго гуанина. Разлагая эти кристаллы аммоніакомъ, получимъ чистый гуанинъ $C^5H^5N^5O$.

Гуанинъ можетъ быть, кромѣ того, извлеченъ изъ гуано. Съ этою цѣлью кипятятъ мелкоистолченный гуано съ известковымъ молокомъ, удаляя этимъ путемъ окрашивающія и летучія вещества. Когда жидкость получила свѣтлозеленый цвѣтъ, ее процѣживаютъ и нейтрализируютъ соляною кислотою; тогда образуется осадокъ, состоящій изъ гуанина и мочевой кислоты въ количествахъ почти равныхъ. Осадокъ обливаютъ кипящею соляною кислотою, въ которой гуанинъ растворяется, соединяясь съ хлористымъ водородомъ. Это соединеніе разлагаютъ аммоніакомъ.

Гипоксантинъ весьма мало растворимъ въ холодной водѣ; въ горячей же водѣ онъ растворяется лучше. Онъ представляетъ собою порошокъ чистаго бѣлаго цвѣта.

Растворъ гипоксантина даетъ, при нагрѣваніи съ уксусномѣдною солью клочковатый осадокъ зеленаго цвѣта; подобный же осадокъ образуется съ азотносеребряною солью. Этотъ осадокъ растворимъ въ кипящей азотной кислотѣ и снова выдѣляется, при охлажденіи жидкости, въ видѣ микроскопическихъ кристалловъ.

Гипоксантинъ растворяется въ минеральныхъ кислотахъ и въ аммоніакѣ. При послѣдовательномъ дѣйствіи азотной кислоты и аммоніака, гипоксантинъ окрашивается въ слабый, желтый цвѣтъ. Гипоксантинъ, измѣненный азотною кислотою, превращается при дѣйствіи возстановляющихъ средствъ въ ксантинъ.

Ксантинъ также мало растворимъ въ водѣ, но онъ легко растворяется въ ѣдкихъ щелочахъ и въ аммоніакѣ. Уксусномѣдная соль, при нагрѣваніи, выдѣляетъ изъ аммоніачнаго раствора осадокъ.

Если пропустить чрезъ растворъ ксантина въ щелочахъ углекислый газъ, то выдѣляется свободный ксантинъ. При дѣйствіи азотной кислоты и выпариваніи смѣси до-суха, образуется желтый продуктъ нитроваго замѣщенія, который окрашивается, при дѣйствіи ѣдкаго натра, въ фіолетовый цвѣтъ. При дѣйствіи возстановляющихъ средствъ,

этотъ нитровый продуктъ замѣщенія снова превращается въ ксантинъ. Ксантинъ есть слабое основаніе.

Гуанинъ есть порошокъ желтаго цвѣта, нерастворимый въ водѣ, спиртѣ и эѳирѣ. Онъ соединяется съ сильными кислотами и образуетъ соли, весьма, впрочемъ, непостоянныя. Эти соли разлагаются дѣйствіемъ воды и легко разрушаются при нагрѣваніи; въ особенности, если кислота, въ нихъ заключающаяся, летуча. Въ щелочахъ гуанинъ растворяется легче, чѣмъ въ кислотахъ.

Гуанинъ такъ же относится къ ксантину, какъ аминовыя кислоты къ кислотамъ, отъ которыхъ онѣ происходятъ. Эти отношенія видны изъ слѣдующихъ уравненій:

$$C^5H^4N^4O^2 - HO + NH^2 = C^5H^5N^5O$$

ксантинъ. — гуанинъ.

$$C^3H^6O^3 - HO + NH^2 = C^3H^7NO^2$$

молочная кислота. — лактаминовая кислота (аланинъ).

При дѣйствіи азотистой кислоты гуанинъ превращается въ ксантинъ; такъ какъ, до начала этой реакціи, приходится растворить гуанинъ въ азотной кислотѣ, то получаютъ вмѣсто ксантина нитрованное производное его. Реакція превращенія гуанина въ ксантинъ видна изъ приложеннаго здѣсь уравненія, въ которомъ образованіе промежуточнаго продукта не принято въ разсчетъ.

$$C^5H^5N^5O + \left.\begin{matrix}NO\\H\end{matrix}\right\}O = C^5H^4N^4O^2 + N^2 + H^2O$$

гуанинъ. — азотистая кислота. — ксантинъ. — азотъ. — вода.

Гипоксантинъ и гуанинъ превращаются, слѣдовательно, легко въ ксантинъ.

Если обработать гуанинъ смѣсью соляной кислоты съ бертолетовою солью, то образуется парабановая кислота, гуанидинъ CH^5N^3 (сильное основаніе) и нѣсколько ксантину. Эта реакція сближаетъ гуанинъ съ группою мочевой кислоты, къ которой принадлежитъ парабановая кислота.

Гуанидинъ есть сильное основаніе; онъ притягиваетъ воду и угольный ангидритъ изъ воздуха, образуя соединеніе:

$$(CH^5N^3)^2,H^2O,CO^2.$$

Соли гуанидина обыкновенно хорошо кристаллизуются. Съ точки зрѣнія теоретической, гуанидинъ есть утроенная частица аммоніака,

въ которой H^4 замѣщены четырехатомнымъ C, какъ видно изъ формулы $\left.\begin{matrix}C^{IV}\\H^5\end{matrix}\right\}N^3$. Г. Штрекеръ предпочитаетъ дать ему раціональную формулу $\left.\begin{matrix}CN\\H^5\end{matrix}\right\}N^2$; не понятно, впрочемъ, какимъ образомъ соединены въ этомъ случаѣ двѣ частицы аммоніака, если нѣтъ посредничества многоатомнаго радикала.

Креатинъ и креатининъ.

Мы видѣли, что можно извлечь изъ мяса окристаллизованное вещество, которое называютъ креатиномъ. Составъ этого тѣла выражается формулою $C^4H^9N^3O^2 + aq$.

Креатинъ безцвѣтенъ, имѣетъ перламутровый блескъ, безъ вкуса и не дѣйствуетъ на реактивныя бумажки. Онъ лучше растворяется въ горячей водѣ, чѣмъ въ холодной; въ спиртѣ растворимъ менѣе, чѣмъ въ водѣ, а въ эѳирѣ совсѣмъ не растворимъ.

Въ присутствіи сильныхъ кислотъ, креатинъ теряетъ одну частицу воды и превращается въ креатининъ:

$$\underset{\text{креатинъ.}}{C^4H^9N^3O^2} = \underset{\text{вода.}}{H^2O} + \underset{\text{креатининъ.}}{C^4H^7N^3O}$$

При нагрѣваніи съ баритовою водою креатинъ распадается на мочевину и саркозинъ (метиловый гликоколь), принявъ элементы воды:

$$\underset{\text{креатинъ.}}{C^4H^9N^3O^2} + \underset{\text{вода.}}{H^2O} = \underset{\text{мочевина.}}{CH^4N^2O} + \underset{\text{саркозинъ.}}{C^3H^7NO^2}$$

Подъ вліяніемъ окисляющихъ веществъ креатинъ превращается въ метилураминъ $C^2H^7N^3$, который можетъ быть принятъ за метиловый гуанидинъ $\left.\begin{matrix}C^{IV}\\CH^3\\H^4\end{matrix}\right\}N^3$.

При дѣйствіи азотистой кислоты креатинъ превращается, по наблюденіямъ г. Десеня (Dessaignes), въ вещество, составъ котораго соотвѣтствуетъ формулѣ $C^4H^4N^2O^3$. Это вещество есть, вѣроятно, метилопарабановая кислота $C^3H(CH^3)N^2O^3$. Оно также образуется при дѣйствіи азотистой кислоты на креатининъ.

Хлористоводородный креатинъ и хлористоводородный креатининъ соединяются съ хлористымъ цинкомъ, образуя двойныя соли, мало растворимыя и легко кристаллизующіяся.

Взявъ въ разсужденіе, что креатинъ распадается при дѣйствіи барита на *метиловый гликоколь и мочевину,* поглотивъ элементы воды, и что ціанъ-амидъ можетъ превратиться въ мочевину, соединившись съ одною частицею воды, г. Штрекеръ полагаетъ, что можно смотрѣть на креатинъ, какъ на соединеніе ціанъ-амида съ метиловымъ гликоколемъ.

Основываясь на этихъ соображеніяхъ, г. Штрекеръ смѣшалъ растворы гликоколя и ціанъ-амида, въ присутствіи нѣсколькихъ капель аммоніака, и получилъ тѣло, составъ котораго соотвѣтствуетъ формулѣ $C^3H^7N^3O^2$, *отличающейся* отъ креатина тѣмъ, что CH^3 замѣщенъ H. Этому тѣлу г. Штрекеръ далъ названіе гликоціаминъ. Гликоціаминъ есть слабое основаніе; хлористоводородное соединеніе его выдѣляетъ при 160° H^2O и превращается въ хлористоводородное соединеніе другаго основанія гликоціамидина $C^3H^5N^3O$, который находится въ такомъ же отношеніи къ гликоціамину, какъ креатинъ къ креатинину.

Способъ добыванія гликоціамина, повидимому, подтверждаетъ взглядъ г. Штрекера на строеніе креатина.

Теоброминъ и кофеинъ.

Въ 1841 году г. Воскресенскій открылъ въ шеколадныхъ бобахъ (какао) вещество, названное имъ теоброминъ $C^7H^8N^4O^2$; раньше открыто было подобное вещество въ кофе г. Рунге въ 1820 г., и въ чаѣ г. Удри (Oudry) въ 1827 году. Это вещество называютъ кофеиномъ (теинъ) $C^8H^{10}N^4O^2$.

Г. Штрекеръ показалъ, что кофеинъ есть метилированное производное отъ теобромина. Обрабатывая теоброминъ аммоніакальнымъ растворомъ азотносеребряной соли, онъ получилъ кристаллическій осадокъ, который, послѣ просушки при 120°, показалъ составъ: $C^7H^7AgN^4O^2$. Подвергая этотъ осадокъ, при 100°, дѣйствію іодистаго метила, г. Штрекеръ получилъ іодистое серебро и кофеинъ:

$$\underset{\text{серебряное производное теобромина.}}{C^7H^7AgN^4O^2} + \underset{\text{іодистый метилъ.}}{\left.\begin{matrix}CH^3\\I\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{іодистое серебро.}}{\left.\begin{matrix}Ag\\I\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{кофеинъ.}}{C^7H^7(CH^3)N^4O^2}$$

При дѣйствіи окисляющихъ средствъ, кофеинъ даетъ два тѣла, принадлежащія къ группѣ мочевой кислоты; одно изъ нихъ есть амалиновая кислота (тетраметилъ-аллоксантинъ) $C^8(CH^3)^4H^2N^4O^8$, а другое — холестрофанъ (диметилъ-парабановая кислота) $C^3(CH^3)^2N^2O^3$. Чрезъ посредство этихъ веществъ теоброминъ и кофеинъ примыкаютъ къ

группѣ мочевой кислоты. Кромѣ того, теоброминъ, повидимому, гомологиченъ ксантину:

$C^5H^4N^4O^2$ . . . . . . ксантинъ.
$C^7H^8N^4O^2$ . . . . . . теоброминъ.

Не подлежитъ, однако, никакому сомнѣнію, что теоброминъ не есть дважды метилированный ксантинъ. Обрабатывая серебряное производное ксантина $C^5H^2Ag^2N^4O^2$ іодистымъ метиломъ, г. Штрекеръ получилъ диметилъ-ксантинъ, который, однако, не тожественъ, но только изомеренъ теобромину.

Опираясь на изслѣдованія г. Штрекера, нельзя не усмотрѣть близкую связь кофеина и теобромина съ группою мочевой кислоты и съ соединеніями: ксантинъ, гуанинъ и гипоксантинъ; креатинъ и креатининъ также близко связаны съ группою мочевой кислоты. Есть надежда ожидать въ близкомъ будущемъ рѣшенія вопроса о синтезѣ креатина.

БѢЛКОВЫЯ ВЕЩЕСТВА.

Эти вещества заключаются въ жидкостяхъ и тканяхъ животныхъ и растеній; они не имѣютъ способности кристаллизаціи, содержатъ сѣру и разлагаются во время перегонки, выдѣляя, между прочимъ, сѣрнистый аммоній.

Дымящаяся соляная кислота растворяетъ бѣлковыя вещества; растворъ этотъ отличается желтымъ цвѣтомъ, который отъ соприкосновенія съ воздухомъ переходитъ въ синій.

Подъ вліяніемъ весьма кислой жидкости, получаемой при раствореніи ртути въ равномъ, по вѣсу, количествѣ азотной кислоты, бѣлковыя вещества окрашиваются въ красный цвѣтъ. Эта реакція весьма чувствительна; ею можно обнаружить присутствіе въ водѣ 0,00001 бѣлковины.

Всѣ бѣлковыя вещества растворяются въ ѣдкомъ кали. При кипяченіи этого раствора получается жидкость, изъ которой, при дѣйствіи кислотъ, выдѣляется сѣрнистый водородъ и осаждается вещество, извѣстное подъ названіемъ: протеинъ.

При окисленіи всѣ бѣлковыя вещества превращаются въ продукты, принадлежащіе частью къ ароматическому ряду, частью къ ряду жирныхъ кислотъ. При этой реакціи получаются: бензойный алдегидъ, бензойная кислота, алдегиды: уксусный, пропіоновый, валеріяновый; кислоты: уксусная, пропіоновая, масляная и валеріяновая; сверхъ того,

получается тѣло, называемое: тирозинъ $C^9H^{11}NO^3$, отношеніе котораго къ другимъ, хорошо изслѣдованнымъ, тѣламъ еще не изслѣдовано.

Отъ соприкосновенія съ воздухомъ бѣлковыя вещества разлагаются, превращаясь въ новыя тѣла, характеръ и свойства которыхъ еще мало изслѣдованы. Нѣкоторыя изъ бѣлковыхъ веществъ, во время разложенія, способствуютъ соединенію съ водою тѣлъ, съ которыми они находятся въ соприкосновеніи. Діастазъ, извлекаемый изъ пророслаго ячменя, также показываетъ, до нѣкоторой степени, эти свойства. Долгое время называли вещества, имѣющія подобныя свойства, ферментами; но съ тѣхъ поръ, какъ г. Пастеру (Pasteur) удалось доказать, что настоящій процессъ броженія сопровождается образованіемъ организованныхъ существъ, которыя играютъ истинную роль ферментовъ, съ тѣхъ поръ нельзя болѣе обозначать этимъ именемъ бѣлковыя вещества.

Извѣстны три бѣлковыя вещества, явственно отличающіяся другъ отъ друга опредѣленными свойствами. Эти вещества суть: альбуминъ (бѣлковина), фибринъ (волокнина) и казеинъ (творожина). Остальныя бѣлковыя вещества мало изслѣдованы и представляютъ собою, вѣроятно, не что иное, какъ смѣсь.

Бѣлковина находится въ куриномъ бѣлкѣ, въ кровяной жидкости и т. д. Г. Вюрцъ показалъ, что между бѣлковиною, заключающеюся въ крови, и бѣлковиною, полученною изъ куринаго яйца, есть различіе. Опытъ показываетъ, что уксусносвинцовая соль образуетъ осадокъ въ обѣихъ жидкостяхъ и что осадокъ этотъ легко разлагается сѣрнистымъ водородомъ, съ выдѣленіемъ растворившейся бѣлковины, если онъ былъ полученъ изъ куринаго бѣлка, но что она не возстановляется, если осадокъ образовался при посредствѣ кровяной бѣлковины.

Растворъ бѣлковины свертывается при нагрѣваніи; тогда бѣлковина переходитъ въ твердое состояніе. Подобное же свертываніе происходитъ при дѣйствіи кислотъ на бѣлковину; исключеніе изъ этого правила образуютъ кислоты: уксусная и фосфорная, которыя не только ее не свертываютъ, но имѣютъ, напротивъ, способность растворять свернутую бѣлковину.

Фибринъ или волокнина заключается въ крови животныхъ, изъ которой быстро выдѣляется — въ свернутомъ видѣ, если кровь приходитъ, внѣ кровянаго сосуда, въ соприкосновеніе съ воздухомъ.

Чтобы извлечь волокнину изъ крови, должно сбивать метелкой свѣжую кровь, только что выпущенную изъ жилъ. Фибринъ, свертываясь во время сбиванія пристаетъ къ прутикамъ метелки въ видѣ волоконцевъ или фибръ, отчего и получилъ свое названіе. Фибринъ показываетъ всѣ свойства свернутой бѣлковины, различаясь отъ послѣдней

своимъ видомъ и свойствомъ разлагать перекись водорода. Фибринъ входитъ въ составъ хлѣбныхъ зеренъ. Клейковина, присутствіемъ которой обусловливается вязкость хлѣбнаго тѣста, состоитъ, по крайней мѣрѣ, изъ двухъ веществъ, изъ которыхъ одно — растительный фибринъ — нерастворимо въ алкоголѣ, а другое — глутинъ — растворяется въ немъ.

Казеинъ или творожина есть главная изъ азотистыхъ составныхъ частей молока животныхъ; кромѣ того, находится въ горохѣ, бобахъ и т. д. Казеинъ въ водѣ растворяется; растворъ этотъ при нагрѣваніи не свертывается, но легко дѣлаетъ это подъ дѣйствіемъ кислотъ, даже кислоты уксусной, не дѣйствующей на бѣлковину. Избытокъ уксусной кислоты, впрочемъ, снова растворяетъ выдѣлившійся казеинъ.

Опытъ показываетъ, что главные виды бѣлковыхъ веществъ имѣютъ одинаковый элементарный составъ; замѣчаемыя различія въ составѣ до такой степени незначительны, что невозможно отличать ихъ отъ нечистотъ и неточностей анализа. Получить бѣлковыя вещества въ чистомъ видѣ весьма трудно, потому что они не имѣютъ способности кристаллизоваться. Послѣ сожиганія ихъ всегда получается небольшое количество золы, содержащей фосфорнокальціевую соль. Золы, остающіяся послѣ сожиганія бѣлковины и казеина, содержатъ, кромѣ того, углещелочныя соли, не встрѣчающіяся въ золѣ фибрина.

Свернутые бѣлковина и казеинъ, равно какъ и фибринъ, растворяются въ ѣдкихъ щелочахъ. Если изъ этого раствора тщательно удалить избытокъ щелочи, при помощи діализа, то получимъ жидкость, показывающую всѣ свойства куринаго бѣлка; прибавивъ къ ней, равно какъ къ природной растворимой бѣлковинѣ, бо́льшее количество щелочи, мы дадимъ этому раствору свойства казеина.

Основываясь на этихъ наблюденіяхъ, можно допустить, что на самомъ дѣлѣ существуетъ только одно бѣлковое вещество, имѣющее свойства слабыхъ кислотъ и существующее въ двухъ видоизмѣненіяхъ: растворимое и свернутое (нерастворимое). Назовемъ это вещество албуминомъ. Опираясь на нашу гипотезу, должно, слѣдовательно, смотрѣть на фибринъ какъ на нерастворимый албуминъ, смѣшанный съ фосфорнокальціевою солью; на бѣлковину какъ на кислое албуминотріевое соединеніе, а на казеинъ, какъ на среднее соединеніе албумина съ натромъ.

Нѣкоторые химики по нынѣшнее время не признаютъ тожественности бѣлковыхъ веществъ, основываясь на различіяхъ, выводимыхъ изъ химическаго анализа. Мы имѣли уже случай видѣть, что это различіе происходитъ отъ примѣсей, отъ которыхъ невозможно освободить бѣлковыя вещества. Въ подтвержденіе справедливости нашего взгляда,

высказаннаго уже прежде гг. Либихомъ, Гераромъ и т. д., приведемъ еще и то важное обстоятельство, что бѣлковыя вещества даютъ одинаковые продукты разложенія.

КЛЕЕВЫЯ ВЕЩЕСТВА.

Главная масса кожи (derma), т. е. вещества, заключающагося подъ верхнею кожицею; органическія составныя части костей, сухожилія, многія перепонки, клѣтчатая ткань, олеиій рогъ и многія другія вещества — даютъ, при продолжительномъ кипяченіи съ водою, тѣло, которое, при остываніи, превращается въ студень и извѣстно подъ названіемъ клея или желатины.

Изъ хрящей получаютъ, при тѣхъ же условіяхъ, другое вещество, которое похоже на желатину и получило названіе хондрины. Эти два вещества мы обозначимъ общимъ названіемъ клеевыхъ веществъ.

Желатина. — Мы уже видѣли, что желатина получается при дѣйствіи воды на органическія составныя части костей, т. е. на оссеинъ и т. д. Она, по составу, не отличается отъ оссеина и извѣстна въ торговлѣ подъ названіемъ столярнаго, или шубнаго клея.

Столярный клей не есть, впрочемъ, совершенно чистая желатина. Для очищенія промываютъ его нѣсколько разъ водою и спиртомъ; потомъ растворяютъ его въ водѣ, при слабомъ нагрѣваніи, и въ заключеніе жидкость фильтруютъ и приливаютъ къ ней крѣпкаго спирта. Тогда выдѣлится желатина въ чистомъ видѣ.

Въ холодной водѣ желатина разбухаетъ, но не растворяется; въ горячей она растворяется и образуетъ, при охлажденіи раствора, густой студень. Отъ продолжительнаго кипяченія желатина теряетъ послѣднее изъ этихъ свойствъ.

Сырая желатина, оставленная на воздухѣ, легко подвергается гніенію, выдѣляя при этомъ обильную струю аммоніакальнаго газа.

При кипяченіи съ ѣдкимъ кали, желатина превращается въ лейцинъ, гликоколь и другія вещества. Гликоколь также образуется при дѣйствіи крѣпкой, холодной сѣрной кислоты на желатину; по этой причинѣ гликоколь получилъ названіе клееваго сахара.

При сухой перегонкѣ, желатина превращается въ различные алкалоиды (пиколинъ, лутидинъ, пирридинъ, метилъ-аминъ и т. д.), маслянистыя вещества, углеаміачную соль и ціанистый аммоній.

Азотная кислота превращаетъ желатину въ рядъ продуктовъ, между которыми находится и сахарная кислота.

Таннинъ образуетъ съ желатиною осадокъ, нерастворимый въ водѣ;

подобныя же соединенія образуются при дѣйствіи таннита на вещества, изъ которыхъ желатина получается. Эти соединенія не гніютъ и отличаются значительною плотностью. На этомъ свойствѣ желатины (оссеина) основывается процесъ дубленія кожъ.

Металлическія соли не образуютъ осадка съ желатиною; впрочемъ, квасцы и поваренная соль образуютъ съ ней осадки.

Подъ вліяніемъ смѣси перекиси марганца съ сѣрною кислотою, т. е. подъ вліяніемъ окисляющихъ средствъ, желатина превращается въ такіе же продукты, какъ вещества бѣлковыя.

Герардъ получилъ глюкозу и сѣрноаммоніачную соль, кипятя смѣсь желатины съ разведенною сѣрною кислотою, въ продолженіе нѣсколькихъ дней. Этотъ опытъ служитъ подтвержденіемъ гипотезы, высказанной г. Гунтомъ (Hunt), по которой должно считать желатину за аммоніачное производное глюкозы. Г. Гунтъ собственно называетъ ее производнымъ клѣтчатки; мы, однако, почли болѣе удобнымъ считать ее производнымъ отъ глюкозы, потому что сама клѣтчатка есть производное отъ глюкозы. Во всякомъ случаѣ, допустивъ справедливость гипотезы Гунта, должно согласиться, что желатина происходитъ не отъ простой глюкозы, но отъ полиглюкозоваго спирта:

$$(nC^6H^{12}O^6 - (n-1)H^2O) + 2nNH^3 = (nC^6H^{10}N^2O^2) + 3^{n+2}H^3O$$

полиглюкозовый спиртъ. аммоніакъ. желатина. вода.

Взявъ въ разсчетъ, что желатина есть вещество, содержащее сѣру, должно допустить, что въ вышеприведенной формулѣ нѣкоторая часть кислорода замѣщена этимъ металлоидомъ.

Допустивъ вѣроятность такого рода происхожденія желатины и обративъ вниманіе на то, что это тѣло превращается, при дѣйствіи окисляющихъ веществъ, въ продукты, тожественные продуктамъ окисленія бѣлковыхъ веществъ, нельзя не допустить внутренней связи, существующей между этими веществами и желатиною, что́, естественно, побуждаетъ насъ принять для бѣлковыхъ веществъ одинаковую исторію происхожденія и смотрѣть на нихъ, какъ на аммоніачныя производныя полиглюкозовыхъ спиртовъ. Этотъ взглядъ подтверждается работами нѣкоторыхъ химиковъ: г. Дюсаръ (Dusart) обрабатывалъ, въ 1856 г., виноградный сахаръ, молочный сахаръ и крахмалъ воднымъ растворомъ аммоніака, при 150°, и получилъ азотистое вещество, которое осаждалось изъ раствора, при дѣйствіи крѣпкаго спирта, въ видѣ тягучихъ волоконъ, образовавшихъ съ дубильною кислотою негніющій осадокъ. Ему удалось, при благопріятныхъ условіяхъ, получить вещество, содержащее до 14 проц. азота. Къ подобнымъ же результатамъ пришелъ, въ 1861 году, г. Шюценбергеръ (Schützenberger). Дѣйствуя

аммоніакомъ на декстринъ, въ продолженіе 168 часовъ, въ запаянныхъ трубкахъ, онъ получилъ азотистыя вещества, сходныя съ бѣлковыми. П. Тенаръ (P. Thenard) производилъ свои работы надъ дѣйствіемъ NH^3 на сахаристыя вещества, при температурѣ болѣе высокой (180°), и получилъ, кромѣ азотистыхъ веществъ, растворимыхъ въ водѣ, еще и другія вещества, которыя въ водѣ не растворялись и были окрашены въ желтый или бурый цвѣтъ. Эти послѣднія вещества содержали 18,8 и 19,8 проц. азота.

Хондринъ. — Это вещество получается изъ хрящей, подобно тому, какъ клей получаютъ изъ оссеина.

Хондринъ разбухаетъ въ холодной водѣ, подобно желатинѣ, растворяется въ горячей водѣ, и растворъ его, при охлажденіи, представляетъ студенистую массу. Онъ отличается отъ желатины тѣмъ, что даетъ осадки съ большинствомъ металлическихъ солей.

По химическому составу хондринъ очень похожъ на желатину; различіе заключается лишь въ количествѣ азота. Желатина содержитъ 19,71 проц. азота, между тѣмъ какъ хондринъ заключаетъ въ себѣ не болѣе 14,4 проц. этого элемента.

При дѣйствіи ѣдкихъ щелочей на хондринъ, образуется нѣсколько лейцина; при дѣйствіи сѣрной кислоты образуется лейцинъ, но не замѣчено образованіе гликоколя.

ДѢЙСТВІЕ РЕАКТИВОВЪ

НА ОРГАНИЧЕСКІЯ ТѢЛА.

При изученіи органическихъ соединеній необходимо прибѣгнуть къ употребленію слѣдующихъ реактивовъ: окисляющихъ веществъ или кислорода; хлора, брома, іода; кислотъ хлористо-, бромисто- и іодистоводородныхъ; кислотъ сѣрной и азотной; хлористаго, бромистаго и іодистаго фосфора; возстановляющихъ средствъ: водорода in statu nascenti, кислыхъ сѣрнистощелочныхъ солей, аммоніака, азотистой кислоты; сѣрнистаго фосфора, ѣдкихъ щелочей и т. д.

Окисляющія вещества. — Всѣ вещества, изъ которыхъ можетъ, при извѣстныхъ обстоятельствахъ, выдѣлиться струя кислорода, могутъ служить окисляющими средствами. Кислородъ, въ моментѣ образованія, часто реагируетъ на тѣла, на которыя въ свободномъ состояніи не оказываетъ никакого дѣйствія.

Кислородъ можетъ дѣйствовать на органическія вещества четырьмя различными путями:

1) Онъ отнимаетъ у этихъ веществъ водородъ:

$$2C^2H^6O + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = 2H^2O + 2C^2H^4O$$

спиртъ. кислородъ. вода. альдегидъ.

2) Онъ замѣщаетъ собою водородъ:

$$C^2H^6O + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = H^2O + C^2H^4O^2$$

спиртъ. кислородъ. вода. уксусная кислота.

3) Кислородъ присоединяется къ веществу:

$$2C^2H^4O + O^2 = 2C^2H^4O^2$$

альдегидъ. кислородъ. уксусная кислота.

4) Наконецъ, онъ прощаетъ составъ органической частицы, путемъ удаленія изъ нея углерода, или углерода и водорода. При этой реакціи кислородъ иногда присоединяется къ упрощенной частицѣ, иногда онъ къ ней не присоединяется, а иногда, наконецъ, выдѣлившійся углеродъ увлекаетъ съ собою часть кислорода, заключавшагося въ веществѣ.

Изъ аллоксана, при дѣйствіи окисляющихъ веществъ, выдѣляется одинъ атомъ углерода и одинъ атомъ кислорода, и въ остаткѣ получится парабановая кислота:

$$2C^4H^2N^2O^4 + O^2 = 2CO^2 + 2C^3H^2N^2O^3$$

аллоксанъ. кислородъ. угольный ангидритъ. парабановая кислота.

Обрабатывая олеиновую кислоту окисляющими средствами, получимъ два ряда кислотъ, изъ которыхъ нѣкоторыя гомологичны муравьиной кислотѣ, а другія кислотѣ щавелевой. Въ этомъ случаѣ олеиновая кислота теряетъ водородъ и углеродъ.

Нѣкоторые изъ продуктовъ этого окисленія, именно гомологи щавелевой кислоты, образуются путемъ присоединенія кислорода къ упрощеннымъ частицамъ. Продукты, гомологическіе муравьиной кислотѣ, представляютъ собою прямой результатъ упрощенія частицы олеиновой кислоты, безъ послѣдовательнаго присоединенія кислорода.

Хлоръ и бромъ. — Хлоръ и бромъ одинаково дѣйствуютъ на органическія тѣла, причемъ хлоръ реагируетъ, однако, энергичнѣе, чѣмъ бромъ.

Дѣйствія этихъ элементовъ могутъ быть отнесены къ слѣдующимъ четыремъ порядкамъ:

1) Они отнимаютъ водородъ, не замѣщая его:

$$C^2H^6O + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right| = 2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + C^2H^4O$$

спиртъ. хлоръ. хлористый водородъ. альдегидъ.

2) Они замѣщаютъ собою водородъ:

$$C^7H^8 + \begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\Big\} = \begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\Big\} + C^7H^7Cl$$

толуэнъ. хлоръ. хлористый водородъ. хлоротолуэнъ.

3) Они прямо присоединяются къ частицамъ, не достигшимъ предѣла насыщенія:

$$C^4H^4O^4 + \begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\Big\} = C^4H^4Br^2O^4$$

фумаровая кислота. бромъ. двубромоянтарная кислота.

4) Въ присутствіи воды, эти элементы соединяются съ водородомъ этой жидкости, приводя кислородъ въ свободное состояніе, т. е. они дѣйствуютъ, какъ окисляющія средства. Хлоръ и бромъ могутъ быть посредниками окисляющаго дѣйствія, даже еӝели нѣтъ присутствія воды. Но въ такомъ случаѣ разрушается часть органическаго вещества, передавая свой кислородъ остальной порціи этого вещества; эта реакція сопровождается отдѣленіемъ углерода. Гг. Фридель и Махука наблюдали за однимъ фактомъ, принадлежащимъ къ этому порядку; нагрѣвая смѣсь масляной кислоты съ бромомъ, они получили янтарную кислоту путемъ окисленія:

$$2C^4H^8O^2 + 3\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\Big\}\right) = 2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O\right) + 2C^4H^6O^4$$

масляная кислота. кислородъ. вода. янтарная кислота.

Іодъ. — Этотъ элементъ также можетъ играть роль окисляющаго вещества; кромѣ того, онъ можетъ прямо соединяться съ ненасыщенною частицею, но въ прямую реакцію замѣщенія онъ вступать не можетъ. Іодные продукты металептическаго замѣщенія могутъ быть добыты только косвеннымъ путемъ.

Кислоты: хлористо и бромистоводородныя. — Дѣйствуя на органическія вещества, эти кислоты производятъ реакцію прямаго присоединенія, или реакцію двойнаго разложенія.

1) Онѣ прямо соединяются съ частицами, не достигшими предѣла насыщенія. Это соединеніе происходитъ при обыкновенной температурѣ и сопровождается сильнымъ отдѣленіемъ тепла, если органическая частица имѣетъ свойства основаній, каковы сложные аммоніаки. Есть, впрочемъ, еще и другія органическія тѣла, которыя имѣютъ свойство прямо соединяться съ этими кислотами при обыкновенной температурѣ.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H^2\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}\left[\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H^3\end{matrix}\right\}N\right]\\Cl\end{matrix}\right\}$$

этилъ-аминъ. — хлористый водородъ. — хлористый этилъ-аммоній.

$$C^2H^4 + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = C^2H^5Cl$$

этиленъ. — хлористый водородъ. — хлористый этилъ.

2) Эти кислоты вступаютъ съ органическими тѣлами въ реакцію двойнаго разложенія. При дѣйствіи на спирты и кислоты, атомность которыхъ выше ихъ основности, хлоръ или бромъ, заключающійся въ нихъ, вступаетъ на мѣсто группы HO, образуя воду и хлористый или бромистый продуктъ металептическаго замѣщенія:

$$\left.\begin{matrix}C^7H^7\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^7H^7\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

бензиловый спиртъ. — хлористый водородъ. — хлористый бензилъ. — вода.

$$C^3H^6O^3 + \left.\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\right\} = C^3H^5BrO^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

молочная кислота. — бромистый водородъ. — бромопропіоновая кислота. — вода.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

эѳиръ. — хлористый водородъ. — хлористый этилъ. — вода.

Іодистоводородная кислота. — Эта кислота точно также вступаетъ въ реакцію присоединенія, какъ двѣ соотвѣтствующія ей кислоты; она соединяется съ ненасыщенными частицами даже легче, чѣмъ послѣднія. Она, однако, не такъ легко вступаетъ въ реакцію двойнаго разложенія. Дѣйствуя на іодныя производныя іодистый водородъ образуетъ продукты обратнаго замѣщенія, выдѣляя свободный іодъ.

$$C^2H^3IO^2 + \left.\begin{matrix}H\\I\end{matrix}\right\} = C^2H^4O^2 + \left.\begin{matrix}I\\I\end{matrix}\right\}$$

іодоуксусная кислота. — іодистый водородъ. — уксусная кислота. — іодъ.

Іодныя производныя не могутъ, слѣдовательно, образоваться путемъ двойнаго разложенія; реакція эта мыслима только въ такомъ случаѣ, когда іодныя производныя образуются при температурѣ болѣе низкой, чѣмъ та, которая необходима для разложенія ихъ дѣйствіемъ іодистаго водорода.

Въ тѣхъ случаяхъ, когда іодистый водородъ не можетъ вступать въ реакцію двойнаго разложенія, онъ дѣйствуетъ, какъ вещество возстановляющее. Подобной реакціи подвергаются многоатомные спирты и кислоты, атомность которыхъ выше ихъ основности.

$$\underset{\text{молочная кислота.}}{C^3H^6O^3} + \underset{\text{іодистый водородъ.}}{2\left(\begin{matrix}H\\I\end{matrix}\right\}\Big)} = \underset{\text{пропіоновая кислота.}}{C^3H^6O^2} + \underset{\text{вода.}}{H^2O} + \underset{\text{іодъ.}}{I^2}$$

$$\underset{\text{маннитъ.}}{C^6H^{14}O^6} + \underset{\text{іодистый водородъ.}}{11\left(\begin{matrix}H\\I\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{іодистый гексилъ.}}{C^6H^{13}I} + \underset{\text{вода.}}{6H^2O} + \underset{\text{іодъ.}}{5\left(\begin{matrix}I\\I\end{matrix}\right)}$$

Іодъ не вступаетъ въ реакцію замѣщенія, потому что іодистый водородъ дѣйствуетъ на іодные продукты металепсіи, какъ возстановляющее средство. При подобныхъ реакціяхъ образуется такое количество іодистаго водорода, которое эквивалентно (равноцѣнно) количеству образовавшагося іоднаго производнаго; изъ этого видно, что продуктъ замѣщенія будетъ разрушаться по мѣрѣ его образованія.

Сгущенные многоатомные спирты разлагаются дѣйствіемъ іодистаго водорода, превращаясь въ тѣла, изъ которыхъ они образовались.

$$\underset{\text{діэтиленовый спиртъ.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^{4\prime\prime}\\C^2H^{4\prime\prime}\\H^2\end{matrix}\right\}O^3} + \underset{\text{іодистый водородъ.}}{4\left(\begin{matrix}H\\I\end{matrix}\right\}\Big)} = \underset{\text{вода.}}{3\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\Big)} + \underset{\text{іодистый этиленъ.}}{2\left(\begin{matrix}C^2H^{4\prime\prime}\\I^2\end{matrix}\right\}\Big)}$$

Сѣрная кислота. — Эта кислота можетъ быть употреблена въ видѣ разведенномъ, крѣпкомъ или безводномъ. Въ разведенномъ видѣ она служитъ посредникомъ для соединенія органическаго вещества съ элементами воды. Подъ ея вліяніемъ сахарозъ, напр., превращается въ глюкозъ, и амиды въ аммоніачныя соли.

$$\underset{\text{сахарозъ (тростниковый сахаръ).}}{C^{12}H^{22}O^{11}} + \underset{\text{вода.}}{H^2O} = \underset{\text{глюкозъ.}}{2C^6H^{12}O^6}$$

$$\underset{\text{ацетамидъ.}}{2\left(\begin{matrix}C^2H^3O\\H^2\end{matrix}\right\}N\Big)} + \underset{\text{вода.}}{2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\Big)} + \underset{\text{сѣрная кислота.}}{\left.\begin{matrix}SO^{2\prime\prime}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2} =$$

$$= \underset{\text{уксусная кислота.}}{2\left(\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O\Big)} + \underset{\text{сѣрноаммоніачная соль.}}{\left.\begin{matrix}SO^{2\prime\prime}\\(NH^4)^2\end{matrix}\right\}O^2}$$

Въ концентрированномъ видѣ сѣрная кислота можетъ прямо соединяться съ сложными аммоніаками, съ нѣкоторыми углеводородами, съ эѳирами многоатомныхъ кислотъ и т. д.

$$C^2H^{4''} + \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\ H^2\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\ C^2H^5\\ H\end{matrix}\right\}O^2$$

ЭТИЛЕНЪ. СѢРНАЯ КИСЛОТА. СУЛЬФОВИННАЯ КИСЛОТА.

$$2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\ C^2H^5\\ C^2H^5\end{matrix}\right\}N\right) + \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\ H^2\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\ [(C^2H^5)^3HN]^2\end{matrix}\right\}O^2$$

ТРІЭТИЛЪ-АМИНЪ. СѢРНАЯ КИСЛОТА. СРЕДНЯЯ СОЛЬ СѢРНО-ТРІЭТИЛАММОНІЕВАЯ.

$$C^2H^4O + \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\ H^2\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\ SO^{2''}\\ H^2\end{matrix}\right\}O^3$$

ОКИСЬ ЭТИЛЕНА (ЭѲИРЪ ГЛИКОЛЯ). СѢРНАЯ КИСЛОТА. СѢРНОЭТИЛЕНОВАЯ КИСЛОТА.

Въ видѣ крѣпкомъ или безводномъ сѣрная кислота можетъ отнять у органическаго тѣла элементы воды, или измѣнить ея частицу въ тѣло изомерное, или, наконецъ, вступить съ нею въ реакцію двойнаго разложенія.

1) Какъ вещество, отнимающее элементы воды, сѣрная кислота дѣйствуетъ на спирты, радикалы которыхъ соотвѣтствуютъ формулѣ C^nH^{2n+1}. Эти спирты превращаются въ углеводороды C^nH^{2n}. Во всякомъ случаѣ удобнѣе произвести эту реакцію дѣйствіемъ хлористаго цинка или фосфорнаго ангидрита, потому что при дѣйствіи сѣрной кислоты реакція идетъ не чисто, но сопровождается побочными продуктами.

2) Нѣкоторыя тѣла превращаются дѣйствіемъ сѣрной кислоты въ тѣла изомерныя или полимерныя. Амиленъ (C^5H^{10}), напр., превращается этимъ путемъ въ діамиленъ ($C^{10}H^{20}$), а терпентинное масло превращается въ изомеръ, отличающійся отъ первоначальнаго углеводорода только отсутствіемъ вращательной способности.

3) Сѣрная кислота вступаетъ съ органическими веществами въ реакцію двойнаго разложенія, т. е. она соединяется съ этими веществами съ выдѣленіемъ воды. При этомъ могутъ представиться два случая: изъ сочетанныхъ соединеній, происходящихъ отъ реакціи, снова могутъ образоваться, при извѣстныхъ условіяхъ, тѣла, изъ которыхъ они произошли, или же эти соединенія къ подобному воспроизведенію неспособны.

Къ первой категоріи сочетанныхъ соединеній принадлежатъ соли, образующіяся при дѣйствіи сѣрной кислоты на органическія основанія, т. е. на гидраты аммоніевъ и на гидраты органометаллическихъ радикаловъ. Сюда же относятся эѳиры сѣрной кислоты, изъ которыхъ возстановляется спиртъ и образуется соль сѣрной кислоты, если ихъ обрабатывать минеральными основаніями.

Ко второй категоріи принадлежатъ сочетанныя соединенія, образующіяся при дѣйствіи сѣрной кислоты на другія органическія вещества, къ числу которыхъ принадлежатъ, прежде всего, нѣкоторые углеводороды и всѣ вообще кислоты.

Если тѣла, на которыя сѣрная кислота дѣйствуетъ, суть кислоты, то образуется продуктъ, имѣющій также свойства кислотъ. Если, наоборотъ, тѣла, которыя подвергаются дѣйствію этого реагента, нейтральны, то образуются продукты также нейтральные, коль скоро нѣсколько частицъ ихъ реагируютъ на одну частицу сѣрной кислоты.

Слѣдующіе продукты должны, стало быть, имѣть свойства кислотъ:

$C^{10}H^{14}SO^3$	=	$C^{10}H^{14}$	+	SH^2O^4	—	H^2O
ТИМИЛОСѢРНИСТАЯ КИСЛОТА.		ЦИМЕНЪ.		СѢРНАЯ КИСЛОТА.		ВОДА.
$C^6H^6SO^3$	=	C^6H^6	+	SH^2O^4	—	H^2O
ФЕНИЛОСѢРНИСТАЯ КИСЛОТА.		БЕНЗИНЪ.		СѢРНАЯ КИСЛОТА.		ВОДА.
$C^7H^6SO^5$	=	$O^7H^6O^2$	+	SH^2O^4	—	H^2O
СУЛЬФОБЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА.		БЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА.		СѢРНАЯ КИСЛОТА.		ВОДА.
$C^6H^7NSO^3$	=	C^6H^7N	+	SH^2O^4	—	H^2O
СУЛЬФАНИЛИНОВАЯ КИСЛОТА.		АНИЛИНЪ.		СѢРНАЯ КИСЛОТА.		ВОДА.
$C^4H^6SO^7$	=	$C^4H^6O^4$	+	SH^2O^4	—	H^2O
СУЛЬФОЯНТАРНАЯ КИСЛОТА.		ЯНТАРНАЯ КИСЛОТА.		СѢРНАЯ КИСЛОТА.		ВОДА.

Нижеслѣдующіе продукты нейтральны:

$C^{12}H^{10}SO^2$	=	$2C^6H^6$	+	SH^2O^4	—	$2H^2O$
СУЛЬФОБЕНЗИДЪ.		БЕНЗИНЪ.		СѢРНАЯ КИСЛОТА.		ВОДА.
$C^{20}H^{14}SO^2$	=	$2C^{10}H^8$	+	SH^2O^4	—	$2H^2O$
СУЛЬФОНАФТАЛИДЪ.		НАФТАЛИНЪ.		СѢРНАЯ КИСЛОТА.		ВОДА.

Разсмотрѣвъ эти уравненія внимательно, мы увидимъ, что образовавшіяся тѣла содержатъ элементы органическаго вещества + элементы сѣрной кислоты — элементы воды. Далѣе видно, что ежели выразить число реагирующихъ другъ на друга частицъ величиною n, то число выдѣляющихся частицъ воды изобразится величиною $n-1$. Герардъ вывелъ законъ, при помощи котораго легко опредѣлить основность сочетаннаго соединенія, если основность тѣлъ вступающихъ въ реакцію извѣстна.

Основность B сочетаннаго соединенія равна суммѣ основностей органическаго вещества b и сѣрной кислоты b', безъ суммы n частицъ, вступившихъ въ реакцію, минусъ 1.

$$B = b + b' - (n - 1).$$

Примѣръ. Основность янтарной кислоты равна 2, слѣдовательно, $b = 2$; сѣрная кислота двухосновна, слѣдовательно $b' = 2$; для образованія сульфоянтарной кислоты необходимо, чтобы одна частица сѣрной кислоты реагировала на одну частицу янтарной кислоты, слѣдовательно $n = 2$.

Замѣнивъ въ общей формулѣ буквы b, b' и n соотвѣтствующими величинами, получимъ:

$$B = 2 + 2 - (2 - 1) = 3.$$

Если въ реакцію вступаютъ нѣсколько частицъ сѣрной кислоты или органическаго соединенія, то слѣдуетъ умножить b и b' на число этихъ частицъ. Вышеприведенное уравненіе получитъ значеніе болѣе общее, если мы напишемъ его такъ:

$$B = b^{m} + b'^{n} - (m + n - 1)$$

Въ этомъ уравненіи m и n выражаютъ собою число частицъ тѣлъ, основность которыхъ равна b и b'.

Если тѣло, дѣйствующее на сѣрную кислоту нейтрально, то основность сочетаннаго соединенія опредѣлится изъ общаго уравненія, въ которомъ $b = o$.

Было бы точнѣе, если бы мы замѣнили въ законѣ Герара слово основность выраженіемъ: атомность. Но въ такомъ случаѣ законъ этотъ оказался бы не примѣнимымъ къ тѣмъ сочетаннымъ соединеніямъ сѣрной кислоты, изъ которыхъ можно воспроизвести тѣла, участвовавшія въ ихъ образованіи. Если бы мы, въ самомъ дѣлѣ, примѣнили этотъ законъ къ опредѣленію атомности сульфовинной кислоты, то мы получили бы число 2 (атомность спирта = 1, атомность сѣрной кислоты = 2), между тѣмъ, какъ дѣйствительная атомность этого тѣла равна единицѣ.

Различіе въ свойствахъ, замѣчаемое въ сѣрносочетанныхъ соединеніяхъ двухъ этихъ классовъ, происходитъ, вѣроятно, отъ различія въ способахъ замѣщенія. Радикалъ органическаго вещества иногда замѣщаетъ собою эквивалентное количество типическаго водорода сѣрной кислоты; въ такомъ случаѣ атомность соединенія равна суммѣ атомностей веществъ, вступающихъ въ реакцію, уменьшенной числомъ 2, взятымъ столько разъ, сколько выдѣлилось частицъ воды. Атомность найдется, слѣдовательно, изъ формулы $B = b''' + b'' - 2n'$, въ которой n' выражаетъ собою число выдѣлившихся частицъ воды. При этомъ способѣ замѣщенія группа $SO^{2''}$ остается какъ бы самостоятельною и продолжаетъ существовать отдѣльно отъ радикала органическаго вещества; изъ этого слѣдуетъ, что продуктъ, образовавшійся путемъ такого рода замѣщенія, можетъ разложиться, принявъ элементы воды, на тѣла, изъ которыхъ онъ произошелъ.

$$\left.\begin{matrix}(C^2H^5)^2\\ H^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\ H^2\end{matrix}\right\}O^2 = 2\left(\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}(C^2H^5)^2\\ SO^2\end{matrix}\right\}O^2$$

две частицы спирта. — сѣрная кислота. — вода. — сѣрноэтиловый эфиръ.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\ H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\ H^2\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\ C^2H^5\\ H\end{matrix}\right\}O^2$$

спиртъ. — сѣрная кислота. — вода. — сульфовинная кислота.

Въ другихъ случаяхъ, радикалъ сульфурилъ $SO^{2''}$ замѣщаетъ собою эквивалентное количество водорода, который выдѣляется въ видѣ воды. Водородъ, отдѣляющійся вслѣдствіе этой реакціи, есть вполовину типическій, а вполовину радикальный. Такъ какъ атомность зависитъ отъ атомовъ типическаго водорода, то она уменьшается въ этомъ случаѣ на одну единицу, между тѣмъ какъ въ предъидущемъ случаѣ уменьшеніе распространилось на двѣ единицы.

Кромѣ того, группа $SO^{2''}$, въ нашемъ случаѣ, входитъ въ составъ радикала сочетаннаго соединенія; она, слѣдовательно, образуетъ нераздѣльную часть частицы, которая поэтому не можетъ, принявъ элементы воды, распадаться на тѣла, изъ которыхъ она образовалась.

Кромѣ того, не трудно понять, что атомность радикала увеличивается, отъ присоединенія SO^2 и выдѣленія H, на одну единицу.

Дѣйствительно, двухатомная группа $SO^{2''}$ можетъ соединиться съ радикаломъ, не измѣнивъ атомность его, если она вступитъ въ реакцію однимъ только изъ ея центровъ притяженія. Но если радикалъ, соединившійся съ $SO^{2''}$ безъ измѣненія атомности потеряетъ одинъ

атомъ H, то атомность его, по общему закону, должна увеличиться на одну единицу. Толкованіе это болѣе уяснится изъ слѣдующихъ знаковъ:

$$\left.\begin{matrix} C \\ O \end{matrix}\right. \begin{matrix} \} H \\ \big| C \end{matrix} \quad + \quad \begin{matrix} S \\ O \end{matrix} = O \quad - (-) = \begin{matrix} C \\ O \\ S \\ O \end{matrix} \begin{matrix} \} H \\ \big| C \\ \big| O \end{matrix}$$

C^2H^3O'	$SO^{2}{}''$	H'	$(C^2H^2OSO^2)''$
ацетилъ.	сульфурилъ.	водородъ.	сульфацетилъ.

Между сочетанными соединеніями сѣрной кислоты втораго класса и нѣкоторыми веществами, отличающимися отъ нихъ только тѣмъ, что сульфурилъ $SO^{2}{}''$ замѣщенъ карбониломъ CO'', существуетъ полная аналогія. Эти соединенія мы представимъ въ сравнительной таблицѣ:

Рядъ соединеній, содержащихъ радикалъ карбонилъ.	Рядъ соединеній, содержащихъ радикалъ сульфурилъ.
CO'' окись углерода.	$SO^{2}{}''$ сѣрнистый ангидритъ.
$CO''O$ угольный ангидритъ.	$SO^{2}{}''O$ сѣрный ангидритъ.
$CO''Cl^2$ хлористый карбонилъ.	$SO^{2}{}''Cl^2$ хлористый сульфурилъ.
$\left.\begin{matrix}[C^2H^5(CO'')]' \\ H\end{matrix}\right\}O$ пропіоновая кислота.	$\left.\begin{matrix}[C^2H^5(SO^{2}{}'')]' \\ H\end{matrix}\right\}O$ кислота сѣрнистоэтиловая.
$\left.\begin{matrix}[C^2H^5(CO'')]' \\ Cl\end{matrix}\right\}$ хлористый пропіонилъ.	$\left.\begin{matrix}[C^2H^5(SO^{2}{}'')]' \\ Cl\end{matrix}\right\}$ хлорангидритъ этой кислоты.
$\left.\begin{matrix}[C^2H^4{}''(CO'')]'' \\ H^2\end{matrix}\right\}O^2$ молочная кислота.	$\left.\begin{matrix}[C^2H^4{}''(SO^{2}{}'')]'' \\ H^2\end{matrix}\right\}O^2$ изетіоновая кислота.
$\left.\begin{matrix}\left[\left.\begin{matrix}C^2H^4{}''(CO'') \\ H\end{matrix}\right\}O\right]' \\ H \\ H\end{matrix}\right\}N$ молочный моноамидъ (аланинъ).	$\left.\begin{matrix}\left[\left.\begin{matrix}C^2H^4{}''(SO^{2}{}'') \\ H\end{matrix}\right\}O\right]' \\ H \\ H\end{matrix}\right\}N$ изетіоновый моноамидъ (тауринъ).
$\left.\begin{matrix}[C^2H^4{}''(CO'')]'' \\ Cl^2\end{matrix}\right\}$ хлористый лактилъ.	$\left.\begin{matrix}[C^2H^4{}''(SO^{2}{}'')]'' \\ Cl^2\end{matrix}\right\}$ хлорангидритъ изетіоновый.
$\left.\begin{matrix}[O(C^2H^2{}'')(CO'')]'' \\ H^2\end{matrix}\right\}O^2$ малоновая кислота.	$\left.\begin{matrix}[O(C^2H^2{}'')(SO^{2}{}'')]'' \\ H^2\end{matrix}\right\}O^2$ кислота сульфоуксусная.

Аналогія въ соединеніяхъ двухъ этихъ рядовъ замѣчается не только въ формулахъ, но простирается на свойства ихъ и на способы ихъ образованія.

Такъ, молочная кислота и кислота изетіоновая двухатомны и одноосновны какъ та, такъ и другая. Обѣ кислоты: малоновая и сульфоуксусная, двухатомны и двухосновны.

Молочная кислота получается при дѣйствіи угольнаго ангидрита на этиловый натрій, а кислота изетіоновая получается при дѣйствіи сѣрнаго ангидрита на спиртъ (отличающійся отъ этиловаго натрія только тѣмъ, что N замѣщенъ H).

Азотная кислота. — Эта кислота принадлежитъ къ числу сильнѣйшихъ реактивовъ; она можетъ дѣйствовать на органическія тѣла тремя различными путями:

1) Она прямо соединяется съ органическимъ веществомъ, напр., съ сложными аммоніаками:

$$\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix} NO^2 \\ H \end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix} NO^2 \\ [(C^2H^5)^3HN] \end{matrix}\right\}O$$

ТРІЭТИЛЪ-АМИНЪ. АЗОТНАЯ КИСЛОТА. АЗОТНЫЙ ТРІЭТИЛЪ-АММОНІЙ.

2) Азотная кислота, разлагаясь, дѣйствуетъ, какъ окисляющее средство, въ особенности если она смѣшана съ водою.

3) Азотная кислота вступаетъ съ органическими тѣлами въ реакцію двойнаго разложенія; подъ вліяніемъ ея, органическія соединенія теряютъ часть водорода, на мѣсто котораго вступаетъ въ реакцію остатокъ азотной кислоты:

$$C^6H^6 + NHO^3 = H^2O + C^6H^5(NO^2)$$

БЕНЗИНЪ. АЗОТНАЯ КИСЛОТА. ВОДА. НИТРОБЕНЗИНЪ.

При этой реакціи могутъ представиться, какъ при дѣйствіи сѣрной кислоты, два случая:

Первый случай. — Радикалъ органическаго вещества замѣщаетъ собою типическій водородъ азотной кислоты. Продуктъ этой реакціи отличается атомностью, равною 0, если группа, вступившая на мѣсто H, не содержитъ типическаго водорода, но атомность его равна 1,2,3...*n*, если эта группа содержитъ 1,2,3...*n* атомовъ типическаго водорода.

Азотный этилъ $\left.\begin{matrix} NO^2 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\}O$, напр., есть соединеніе среднее, одноазот-

ный гликоль $\left.\begin{matrix} NO^{2\prime} \\ \left(\left.\begin{matrix} C^2H^{4\prime\prime} \\ H \end{matrix}\right\}O\right)^{\prime} \end{matrix}\right\}O$ одноатоменъ, потому что радикалъ этилъ C^2H^5 есть тѣло среднее, между тѣмъ какъ остатокъ оксэтилъ $\left.\begin{matrix} C^2H^{4\prime\prime} \\ H \end{matrix}\right\}O$ содержитъ одинъ атомъ типическаго водорода.

Атомность нитровыхъ производныхъ этого класса можетъ быть вычислена изъ формулы, данной для сульфосочетанныхъ соединеній, допустивъ въ ней, вмѣсто $b' = 2$, $b' = 1$. Тогда получимъ уравненіе:

$$B = b''' + b'' - 2n'.$$

Второй случай. — Радикалъ NO^2 азотной кислоты вступаетъ въ реакцію на мѣсто водорода, заключающагося въ радикалѣ органическаго вещества. Тогда атомность отъ реакціи замѣщенія не измѣняется. Она можетъ быть, наконецъ, также вычислена изъ формулы: $B = b''' + b'' - (m + n - 1)$, допустивъ въ ней $b' = 1$. Примѣры замѣщенія этого рода представляютъ образованіе нитробензойной кислоты, нитрофенола и т. д.

$$\underset{\text{бензойная кислота.}}{\left.\begin{matrix} C^7H^5O \\ H \end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{азотная кислота.}}{\left.\begin{matrix} NO^2 \\ H \end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{вода.}}{\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{нитробензойная кислота.}}{\left.\begin{matrix} C^7H^4(NO^2)O \\ H \end{matrix}\right\}O}$$

$$\underset{\text{фенолъ.}}{\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ H \end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{азотная кислота.}}{\left.\begin{matrix} NO^2 \\ H \end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{вода.}}{\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{нитрофенолъ.}}{\left.\begin{matrix} C^6H^4(NO^2) \\ H \end{matrix}\right\}O}$$

Азотная кислота особенно легко вступаетъ въ реакцію замѣщенія, если она взята въ концентрированномъ видѣ. Чтобы удобнѣе поддерживать въ азотной кислотѣ максимумъ концентраціи, принято смѣшивать ее съ сѣрною кислотою. Такая смѣсь по преимуществу способна къ реакціямъ нитроваго замѣщенія.

Соединенія хлора съ фосфоромъ. — При помощи треххлористаго фосфора, хлорокиси фосфора и пятихлористаго фосфора можно произвести замѣщеніе водорода. или группы HO хлоромъ.

1) Замѣщеніе водорода хлоромъ происходитъ при дѣйствіи этихъ реагентовъ на безводные окислы; при этомъ частица органическаго тѣла можетъ остаться неизмѣненною или можетъ раздвоиться, смотря по тому, содержатъ ли эти окислы радикалы съ атомностью четною или нечетною.

$$\underset{\text{альдегидъ.}}{C^2H^4O} + \underset{\text{пятихлористый фосфоръ.}}{PCl^5} = \underset{\text{хлорокись фосфора.}}{PCl^3O} + \underset{\text{хлористый этилиденъ.}}{C^2H^4Cl^2}$$

$$\left.\begin{matrix}C^2H^{5\prime}\\C^2H^{5\prime}\end{matrix}\right\}O + PCl^5 = PCl^3O + 2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Cl\end{matrix}\right\}\right)$$

эѳиръ. пятихлористый фосфоръ. хлорокись фосфора. хлористый этилъ.

2) Группа НО замѣщается хлоромъ, если дѣйствовать этими реагентами на гидраты:

$$3\left(\left.\begin{matrix}C^2H^{4\prime\prime}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2\right) + 2PCl^3O = 2\left(\left.\begin{matrix}PO^{\prime\prime\prime}\\H^3\end{matrix}\right\}O^3\right) + 3\left(\left.\begin{matrix}C^2H^{4\prime\prime}\\Cl^2\end{matrix}\right\}\right)$$

гликоль. хлорокись фосфора. фосфорная кислота. хлористый этиленъ.

$$3\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O\right) + PCl^5 = \left.\begin{matrix}P^{\prime\prime\prime}\\H^3\end{matrix}\right\}O^3 + 3\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Cl\end{matrix}\right\}\right)$$

уксусная кислота. пятихлористый фосфоръ. фосфористая кислота. хлористый ацетилъ.

Бромистыя и іодистыя соединенія фосфора. — Эти реагенты дѣйствуютъ на органическія тѣла, какъ хлористыя соединенія фосфора, съ тою лишь разницею, что чрезъ посредство ихъ вводится въ частицы органическихъ соединеній не хлоръ, но бромъ или іодъ.

Вещества возстановляющія. — Подъ этимъ общимъ названіемъ разумѣютъ всѣ реактивы, дѣйствіе которыхъ прямо противоположно дѣйствіямъ кислорода, хлора, брома и іода. Важнѣйшее изъ веществъ возстановляющихъ есть водородный газъ in statu nascenti, добываемый дѣйствіемъ амальгамы натрія на воду, или дѣйствіемъ цинка на кислоты или щелочи. За водородомъ слѣдуютъ тѣла, которыя легко разлагаются, съ выдѣленіемъ водорода (сюда принадлежитъ сѣрнисто-водородная кислота); тѣла, соединяющіяся съ кислородомъ воды, напр., сѣрнистый ангидритъ, и, наконецъ, металлы: калій и натрій.

Возстановляющія вещества могутъ произвести реакціи трехъ различныхъ порядковъ:

2) Они производятъ соединеніе водорода съ органическимъ веществомъ:

$$C^2H^4O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right| = C^2H^6O$$

окись этилена. водородъ. спиртъ.

2) Они отнимаютъ у нѣкоторыхъ веществъ кислородъ, хлоръ, бромъ или іодъ, не заступая мѣста выдѣлившихся элементовъ:

$$2\left(\left.\begin{matrix}C^4H^7O\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\} = 2\left(\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}C^4H^7O\\C^4H^7O\end{matrix}\right\}$$

хлористый бутирилъ. калій. хлористый калій. бутирилъ.

$$\left.\begin{matrix} C^7H^5O \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} C^7H^5O \\ H \end{matrix}\right\}$$

бензойная кислота. водородъ. вода. бензойный алдегидъ.

3) Они производятъ замѣщеніе кислорода, хлора, брома или іода водородомъ. Этотъ видъ замѣщенія называется обратнымъ (substitution inverse). Замѣщеніе кислорода водородомъ происходитъ въ количествахъ эквивалентныхъ:

$$\left.\begin{matrix} C^7H^5O \\ H \end{matrix}\right\} O + 2\left(\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} C^7H^7 \\ H \end{matrix}\right\} O$$

бензойная кислота. водородъ. вода. бензиловый спиртъ.

Но можетъ быть и такъ, что количество водорода, входящее въ частицу, въ половину менѣе того количества, которое эквивалентно отдѣлившемуся кислороду:

$$C^6H^5(NO^2) + 3\left(\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}\right) = 2\left(\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}\right) O + \left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$$

нитробензинъ. водородъ. вода. анилинъ.

Кислыя сѣрнистощелочныя соли. — Эти соли служатъ для очищенія алдегидовъ, потому что онѣ съ этими тѣлами образуютъ легко кристаллизующіяся соединенія, которыя удобно можно отдѣлить отъ маслянистыхъ веществъ, всегда сопровождающихъ алдегиды. Соединенія алдегидовъ съ кислыми сѣрнистощелочными солями легко разлагаются дѣйствіемъ щелочей, причемъ алдегидъ получается въ свободномъ состояніи и чистомъ видѣ.

Аммоніакъ. — Аммоніакъ прямо соединяется съ кислотами, образуя соли, которыя обыкновенно легко растворяются; онъ также соединяется съ ангидритами многоатомныхъ спиртовъ и съ ангидритами кислотъ двухатомныхъ и одноосновныхъ. Кромѣ того, аммоніакъ вступаетъ въ двойное разложеніе съ многими алдегидами, съ ангидритами кислотъ, основность которыхъ равна ихъ атомности, съ хлоро-, бромо- и іодангидритами спиртовъ, съ сложными эѳирами... и т. д.

Извѣстны нѣкоторыя безцвѣтныя вещества, повидимому, принадлежащія къ классу феноловъ, которыя превращаются, при одновременномъ дѣйствіи кислорода и аммоніака, въ красильныя вещества, содержащія азотъ. Этимъ путемъ орсинъ превращается въ орсеинъ.

Азотистая кислота. — Азотистая кислота дѣйствуетъ на производныя аммоніачнаго типа, превращая ихъ въ соотвѣтствующіе окислы:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H^2\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}NO'\\H\end{matrix}\right\}O = N^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O$$

АЦЕТАМИДЪ. АЗОТИСТАЯ КИСЛОТА. АЗОТЪ. ВОДА. УКСУСНАЯ КИСЛОТА.

Спиртовой растворъ азотистой кислоты производитъ реакцію другаго рода, при которой N замѣщаетъ собою H^3. Въ этомъ случаѣ продуктъ замѣщенія остается соединеннымъ съ одною частицею неизмѣненнаго тѣла:

$$2\left(\left.\begin{matrix}C^6H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}N\right) + \left.\begin{matrix}NO\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^2N\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}N^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

АНИЛИНЪ. АЗОТИСТАЯ КИСЛОТА. АЗОФЕНИЛЪ-ДІАМИНЪ. ВОДА.

При дальнѣйшемъ дѣйствіи азотистой кислоты продуктъ первой реакціи снова вымѣниваетъ H^3 на N, и получается тѣло, представляющее собою двойную частицу первоначальнаго амина, въ которой $2H^3$ замѣщены 2N.

$$\left.\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^2N\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}N^2 + \left.\begin{matrix}NO\\H\end{matrix}\right\}O + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}C^6H^2N\\C^6H^2N\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}N^2$$

АЗОФЕНИЛЪ-ДІАМИНЪ. АЗОТИСТАЯ КИСЛОТА. ВОДА. ДІАЗОФЕНИЛЪ-ДІАМИНЪ.

Эти тѣла, при кипяченіи съ водою, превращаются въ гидраты, выдѣляя свободный азотъ:

$$\left.\begin{matrix}C^6H^2N\\C^6H^2N\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}N^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}C^6H^5\\H\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right\}$$

ДІАЗОФЕНИЛЪ-ДІАМИНЪ. ВОДА. ФЕНОЛЪ. АЗОТЪ.

Вещества, отличающіяся сильнымъ сродствомъ къ водѣ.— Мы уже видѣли, что этимъ свойствомъ отличаются: сѣрная кислота, хлористый цинкъ и фосфорный ангидритъ. Послѣднимъ двумъ изъ этихъ тѣлъ на практикѣ даютъ предпочтеніе. Дѣйствуя на органическія тѣла, они отнимаютъ воду отъ одной или отъ двухъ частицъ ихъ.

$$C^2H^6O = C^2H^{4''} + H^2O$$

СПИРТЪ. ЭТИЛЕНЪ. ВОДА.

$$2C^2H^6O = C^4H^{10}O + H^2O$$

спиртъ. эфиръ. вода.

Сѣрнистый фосфоръ. — Г. Кекуле воспользовался этимъ реактивомъ съ успѣхомъ, съ цѣлью замѣстить кислородъ въ кислотахъ и спиртахъ сѣрою:

$$5\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O\right) + P^2S^5 = 5\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}S\right) + P^2O^5$$

уксусная кислота. пяти-сѣрнистый фосфоръ. тіоуксусная кислота. фосфорный ангидритъ.

Ѣдкія щелочи. — Эти тѣла вводятся въ реакцію въ видѣ раствора въ водѣ или спиртѣ, въ расплавленномъ состояніи, или въ видѣ смѣси съ известью. Известковое кали имѣетъ то преимущество предъ ѣдкимъ кали, что оно менѣе сильно дѣйствуетъ на стеклянную посуду или на фарфоръ, въ которыхъ производятъ реакцію.

Ѣдкія щелочи вступаютъ съ органическими частицами въ реакцію различныхъ порядковъ:

1) Съ нѣкоторыми частицами онѣ прямо соединяются, напр. съ кислотными ангидритами, но иногда соединеніе производится просто съ частицами, не достигшими предѣла насыщенія. Во всякомъ случаѣ при этой реакціи образуется соль, изъ которой можно извлечь кислоту.

$$C^3H^4O^2 + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = C^3H^5KO^3$$

молочный ангидритъ. ѣдкое кали. молочный калій.

$$CO'' + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = CHKO^2$$

окисъ углерода. ѣдкое кали. муравьиный калій.

$$C^{10}H^{16}O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = C^{10}H^{17}KO^2$$

камфора. ѣдкое кали. камфолевый калій.

2) Съ кислотами щелочи вступаютъ въ реакцію двойнаго разложенія, сопровождающуюся образованіемъ соли и выдѣленіемъ воды:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

уксусная кислота. ѣдкое кали уксусный калій. вода.

3) Щелочи окисляютъ органическія частицы, выдѣляя водородъ. Эти реакціи суть въ сущности не что иное, какъ двойныя разложенія, при которыхъ выдѣляется, однако, не вода, но водородный газъ:

$$\underset{\text{алдегидъ.}}{C^2H^4O} + \underset{\text{ѣдкое кали.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{уксусный калій.}}{C^2H^3KO^2} + \underset{\text{водородъ.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}}$$

$$\underset{\text{спиртъ.}}{C^2H^6O} + \underset{\text{ѣдкое кали.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{уксусный калій.}}{C^2H^3KO^2} + \underset{\text{водородъ.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right)}$$

4) Щелочи превращаютъ органическія тѣла въ соединенія изомерныя. Подъ ихъ вліяніемъ фурфурамидъ превращается въ фурфуринъ, а гидробензамидъ въ амаринъ.

5) Нитрилы и амиды сначала соединяются, при дѣйствіи ѣдкихъ щелочей, съ элементами воды; но потомъ образовавшаяся отъ этой реакціи аммоніакальная соль превращается путемъ двойнаго разложенія въ аммоніакъ и щелочную соль:

$$\underset{\text{ацетамидъ.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H^2\end{matrix}\right\}N} + \underset{\text{ѣдкое кали.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{аммоніакъ.}}{NH^3} + \underset{\text{уксусный калій.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O}$$

6) У тѣлъ, содержащихъ присоединенный хлоръ, щелочи отнимаютъ половину этого хлора въ видѣ хлористоводороднаго газа. Кромѣ того хлоръ можетъ выдѣляться и въ свободномъ видѣ. Подобное же дѣйствіе оказываютъ щелочи на бромистые и іодистые продукты металептическаго замѣщенія:

$$\underset{\text{хлористый этиленъ.}}{C^2H^4Cl^2} + \underset{\text{ѣдкое кали.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{хлороэтиленъ.}}{C^2H^3Cl} + \underset{\text{хлористый калій.}}{\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{вода.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

$$\underset{\text{бромистый бромоэтиленъ.}}{C^2H^2Br^4} + \underset{\text{ѣдкое кали.}}{3\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{бромистый калій.}}{3\left(\left.\begin{matrix}K\\Br\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{вода.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{бромоацетиленъ.}}{C^2HBr}$$

Для этихъ реакцій употребляютъ ѣдкія щелочи въ видѣ раствора въ спиртѣ.

7) На бромистые или хлористые продукты замѣщенія ѣдкія щелочи не дѣйствуютъ, или производятъ дѣйствіе аналогическое предъидущему. Кромѣ того, щелочи могутъ произвести замѣщеніе Cl группою HO, или, если работать со спиртнымъ растворомъ, группою C^2H^5O:

$$C^5H^{11}Cl + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + C^5H^{10}$$

хлористый амилъ. ѣдкое кали. хлористый калій. вода. амиленъ.

$$C^2H^3Br + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}K\\Br\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + C^2H^2$$

бромоэтиленъ. ѣдкое кали. бромистый калій. вода. ацетиленъ.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^2ClO\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^2O\\HK\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}$$

хлороуксусная кислота. ѣдкое кали. гликолевый калій. хлористый калій.

$$\left.\begin{matrix}C^7H^6Cl\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^7H^6Cl\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

хлористый хлорбензилъ. ѣдкое кали. спиртъ. окись этилена и хлоробензила. хлористый калій. вода.

Для реакціи послѣдняго порядка удобно замѣнить ѣдкое кали этиловымъ натріемъ $\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Na\end{matrix}\right\}O$, получаемымъ при раствореніи металла натрія въ алкоолѣ.

Окись серебра. — Этотъ реактивъ иногда дѣйствуетъ, какъ окисляющее средство, причемъ возстановляется металлическое серебро.

Въ присутствіи воды онъ дѣйствуетъ на хлорные продукты металептическаго замѣщенія на подобіе ѣдкаго кали, т. е. отнимаетъ у органическихъ частицъ хлористый водородъ, производя замѣщеніе Cl группою HO.

Уксусный калій, или уксусное серебро. — Эти соли вступаютъ въ реакцію двойнаго разложенія съ галоидъ-ангидритами, производя замѣщеніе галоида солероднымъ остаткомъ уксусной кислоты C^2H^3O,O.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Ag\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Ag\\Cl\end{matrix}\right\}$$

уксусное серебро. хлористый этилъ. уксусный этилъ. хлористое серебро.

ОТНОШЕНІЯ МЕЖДУ ФИЗИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ И ХИМИЧЕСКИМЪ СОСТАВОМЪ ОРГАНИЧЕСКИХЪ СОЕДИНЕНІЙ.

Очевидно, что между физическими свойствами и химическимъ составомъ тѣлъ должна существовать опредѣленная связь, которую удалось подмѣтить преимущественно для слѣдующихъ свойствъ: кристал-

лической формы, точки плавленія, точки кипѣнія, коэффиціента преломленія, количества тепла, отдѣляющагося при горѣніи, и плотности въ жидкомъ состояніи.

Кристаллическая форма. — Между даннымъ тѣломъ и хлористыми, бромистыми, нитровыми производными его часто замѣчаются явленія изоморфизма (одноформенности). Отсутствіе этого явленія, замѣчаемое въ нѣкоторыхъ рѣдкихъ случаяхъ, должно объяснить изомеріею. Производныя нафталина, напр., существуютъ въ различныхъ изомерныхъ видоизмѣненіяхъ, соотвѣтствующіе члены которыхъ изоморфны. Эти производныя могутъ быть расположены въ три ряда:

1) Рядъ α, кристаллизующійся въ формѣ призмъ шестисторонних (120°). Эти кристаллы мягки, легко расщепляются по направленію къ главной оси; они легко растворяются въ эфирѣ, но мало растворяются въ спиртѣ.

2) Рядъ β, окристаллованный въ призмахъ триклиномѣрной системы, три площади которыхъ имѣютъ почти одинаковое другъ съ другу наклоненіе (100° — 103°).

3) Рядъ γ, члены котораго окристаллованы въ призмахъ ромбической системы (112° — 113°), представляющихъ собою мелкія и весьма упругія иглы.

Много случаевъ изоморфизма представляютъ нитровыя производныя. Производныя фенола, именно: кислоты двунитрофеновая, тринитрофеновая и пятинитрофеновая изоморфны, т. е. всѣ они кристаллизуются въ ромбической системѣ. Существуютъ тѣла, которыя въ то же время изомерны и изоморфны (изомероморфныя тѣла). Чтобы составить себѣ нѣкоторое понятіе о соединеніяхъ этого рода, мы допустимъ, что въ одной частицѣ нафталина $C^{10}H^4H^2H^2$ два атома водорода (H^2) замѣщены двумя атомами хлора (Cl^2); тогда получимъ тѣло $C^{10}H^4H^2Cl^2$. Если въ этомъ тѣлѣ замѣстить H^2 чрезъ Br^2, то получимъ соединеніе: $C^{10}H^4Br^2Cl^2$. Но если дѣйствовать наоборотъ, т. е. начать замѣщеніе съ бромомъ и потомъ реагировать хлоромъ, то добудемъ тѣло $C^{10}H^4Cl^2Br^2$.

Эти два тѣла изомерны, такъ какъ бромъ и хлоръ въ нихъ замѣщаютъ не однѣ и тѣ же атомы водорода, но они изоморфны, потому что атомы въ нихъ одинаковымъ образомъ сгруппированы; они принадлежатъ, слѣдовательно, къ соединеніямъ изомероморфнымъ.

Параморфными называются тѣла, которыя, при сходствѣ въ составѣ, кристаллизуются въ различныхъ системахъ, но въ формахъ близкихъ по мѣрѣ угловъ и по качеству комбинацій: четыреххлористый нафталинъ $C^{10}H^8Cl^4$ кристаллизуется въ одноклиномѣрной системѣ, площади призмы наклонены 109°0′, а четыреххлористый хлоронафталинъ

$C^{10}H^7ClCl^4$ въ ромбической системѣ, съ наклоненіемъ площадей = 109°45′.

Гемиморфными, наконецъ, называютъ тѣла весьма похожія другъ на друга, по химическимъ отправленіямъ и по составу, и окристаллованныя въ формахъ (одной и той же или различныхъ системъ), въ которыхъ нѣкоторые углы подобны, а другіе совершенно различны. Къ тѣламъ гемиморфнымъ принадлежатъ: муравьиный барій $\left.\begin{matrix}(CHO)^2\\ Ba''\end{matrix}\right\}O^2$ + aq., уксусный барій $\left.\begin{matrix}(C^2H^3O)^2\\ Ba''\end{matrix}\right\}O^2$ + aq. и проціоновый барій $\left.\begin{matrix}(C^3H^5O)^2\\ Ba''\end{matrix}\right\}O^2$ + aq.

Точка плавленія. — Тѣла гомологическія имѣютъ обыкновенно тѣмъ высшую точку плавленія, чѣмъ больше содержатъ углерода, т. е. чѣмъ выше вѣсъ ихъ частицы. Это правило вполнѣ примѣнимо къ порядку жирныхъ кислотъ $C^nH^{2n}O^2$.

Кромѣ того замѣчено, что въ хлористыхъ или бромистыхъ производныхъ точка плавленія возвышается съ увеличеніемъ числа атомовъ хлора или брома, вступающихъ въ составъ частицы. Чтобы подтвердить это правило фактами должно брать въ разсчетъ явленія изомеріи и сравнивать только такія производныя, которыя изоморфны.

Лоранъ нашелъ для трехъ рядовъ производныхъ нафталина, слѣдующія данныя:

рядъ α.	точки плавленія
$C^{10}H^6Cl^2$	жидко
$C^{10}H^5Cl^3$	75°
$C^{10}H^5BrCl^2$	80°
$C^{10}H^4Cl^4$	106°
$C^{10}H^4BrCl^3$	110°
$C^{10}H^2Cl^6$	143°

рядъ β.	точки плавленія.
$C^{10}H^6Cl^2$	50°
$C^{10}H^6Br^2$	59°
$C^{10}H^5Cl^3$	79°
$C^{10}Cl^8$	172°

рядъ γ.	точки плавленія.
$C^{10}H^4Cl^4$	125°
$C^{10}H^4Br^2Cl^2$	166°
$C^{10}H^3BrCl^4$	165° — 168°

Соединенія этихъ тѣлъ съ хлоромъ не показываютъ относительно точекъ ихъ плавленія ничего правильнаго; но замѣчательно, что онѣ, будучи расплавлены, могутъ переходить въ твердое состояніе то при одной, то при другой температурѣ, принимая, смотря по температурѣ отвердѣнія, различныя кристаллическія формы.

Точка кипѣнія. — Изъ сравненія точекъ кипѣнія длиннаго ряда гомологовъ г. Коппъ пришелъ къ слѣдующимъ заключеніямъ:

1) Съ увеличеніемъ въ гомологическихъ соединеніяхъ вѣса частицы на CH^2, точки кипѣнія ихъ увеличиваются на 19°.

	точки кипѣнія.
Метиловый спиртъ CH^4O	59°
Этиловый спиртъ C^2H^6O	78°
Пропиловый спиртъ C^3H^8O	97°
Бутиловый спиртъ $C^4H^{10}O$	116°
Амиловый спиртъ $C^5H^{12}O$	135°

2) Точки кипѣнія кислотъ 40 градусами выше точекъ кипѣнія соотвѣтствующихъ спиртовъ.

	точки кипѣнія.
Муравьиная кислота CH^2O^2. . .	99°
Уксусная кислота $C^2H^4O^2$ . . .	118°
Пропіоновая кислота $C^3H^6O^2$ . . .	137°
Масляная кислота $C^4H^8O^2$ . . .	156°
Валеріановая кислота $C^5H^{10}O^2$. .	175°

3) Сложные эѳиры кипятъ при температурахъ, которыя 82° ниже точекъ кипѣнія тѣхъ кислотъ, имѣющихъ одинаковую эмпирическую формулу; точка кипѣнія уксуснаго метила (55°) восьмидесятью градусами ниже точки кипѣнія пропіоновой кислоты (137°).

Герардъ допускалъ, что каждый атомъ углерода увеличиваетъ точку кипѣнія частицы на 33° и что двойной атомъ водорода понижаетъ эту точку на 15°, т. е. для разности въ CH^2 должно, по мнѣнію этого ученаго, допустить увеличеніе точки кипѣнія частицы на 20°.

Г. Коппъ, однако, полагаетъ, что атомъ углерода производитъ возвышеніе точки кипѣнія на 29°, а двойной атомъ водорода производитъ пониженіе ея на 10°, и выводитъ для CH^2 разность въ 19°.

Но г. Шансель замѣтилъ, что точки кипѣнія, вычисленныя на основаніи закона Коппа, даютъ обыкновенно показанія слишкомъ высокія, и предложилъ опредѣлять точки кипѣнія изъ слѣдующей формулы:

$$E = C + (n19) - 0{,}5n^2,$$

въ которой E есть точка кипѣнія соединенія, C — точка кипѣнія перваго члена гомологическаго ряда, *n* есть число, выражающее мѣсто, занимаемое соединеніемъ въ этомъ ряду.

Опытъ показываетъ, что законы Коппа не всегда оправдываются на фактахъ. Извѣстно, что разность выше 19° въ CH^2 для гомологовъ окиси этилена и для гомологовъ бензина и ниже этого числа для гомологовъ уксуснаго ангидрита. Особенно же интересны факты, открытые г. Вюрцомъ въ послѣднее время, такъ какъ они представляютъ замѣчательное исключеніе изъ законовъ Коппа. Г. Вюрцъ нашелъ, что въ ряду гликолей точки кипѣнія понижаются съ усложненіемъ частицъ (отъ перваго члена $C^2H^6O^2$, т. е. отъ обыкновеннаго гликоля до четвертаго члена $C^5H^{12}O^2$, т. е. амиловаго гликоля). Для гликолей, слѣдующихъ за амиловымъ, точки кипѣнія возвышаются съ усложненіемъ частицы.

Эти отступленія отъ правила могутъ происходить отъ различныхъ причинъ, между которыми важнѣйшая, безъ сомнѣнія, — изомерія. Извѣстно, что тѣла изомерныя нерѣдко кипятъ при температурахъ весьма различныхъ. Можетъ быть тѣла, которыя въ нынѣшнее время считаются гомологами, суть въ сущности не что иное, какъ изомеры настоящихъ гомологовъ.

Г. Реньо показалъ, что кривыя, выражающія собою точки кипѣнія различныхъ гомологовъ, при измѣняющемся давленіи, представляютъ линіи не параллельныя между собою. Весьма вѣроятно, что для каждаго ряда существуютъ постоянныя разности въ точкахъ кипѣнія гомологовъ, но что эти разности соотвѣтствуютъ только опредѣленнымъ давленіямъ, измѣняющимся для различныхъ рядовъ.

Г. Бертло дополняетъ законы Коппа слѣдующими разсужденіями, изложенными въ его сочиненіи: Chimie organique, fondée sur la synthèse.

1) Если соединенія образуются путемъ аналогическимъ чрезъ дѣйствіе одного тѣла на нѣсколько различныхъ веществъ, то замѣчается почти тожественная разность между точками кипѣнія соединеній и точками кипѣнія веществъ, изъ которыхъ они произошли. Это отношеніе можетъ быть выражено общею формулою: $E - e = F - f + \alpha$, въ которой E и F суть тѣла, изъ которыхъ образуются соединенія e и f; α есть величина постоянная.

Примѣры:

		разность.
Спиртъ C^2H^6O кипитъ при	78°	67°
Хлористый этилъ $C^2H^6O + HCl - H^2O$ кипитъ при . . .	11°	
Уксусная кислота $C^2H^4O^2$ кипитъ при	117°	62°
Хлористый ацетилъ $C^2H^4O^2 + HCl - H^2O$ кипитъ при.	55°	
Спиртъ C^2H^6O кипитъ при	78°	42°
Эѳиръ $C^2H^6O + C^2H^6O - H^2O$ кипитъ при	36°	
Алиловый спиртъ C^3H^6O кипитъ при	103°	40,5°
Этилоаллиловый эѳиръ $C^3H^6O + C^2H^6O - H^2O$ при . .	62,5	

2) Если отнять у органическаго соединенія одну частицу воды, то точка кипѣнія его понижается на 100° — 110°, и наоборотъ.

Амиловый спиртъ $C^5H^{12}O$ кипитъ при 132°; амиленъ C^5H^{10} кипитъ при 35°; разность въ точкахъ кипѣнія = 97°.

Изъ совокупности двухъ послѣднихъ правилъ можно вывесть, что соединенія частицы тѣла съ HCl сопровождается повышеніемъ точки кипѣнія на 44° приблизительно, соединеніе съ HBr влечетъ за собою повышеніе на 73°. Дѣйствительно, соединеніе съ частицею H^2O повышаетъ точку кипѣнія на 110°, но путемъ замѣщенія частицы воды частицею хлористаго водорода понижаютъ точку кипѣнія тѣла на 66°; соединеніе, содержащее хлоръ, различается, слѣдовательно, отъ первоначальнаго соединенія, относительно точекъ кипѣнія на 100° — 66°, т. е. на 44°. Такимъ же образомъ опредѣляютъ повышеніе точки кипѣнія на 73° вслѣдствіе соединенія съ HBr, если извѣстно изъ опыта, что замѣщеніе H^2O частицею HBr сопровождается пониженіемъ точки кипѣнія на 37°.

3) Пониженіемъ точки кипѣнія, вслѣдствіе выдѣленія H^2O, сопровождается образованіе сочетанныхъ соединеній изъ двухъ различныхъ тѣлъ. Точку кипѣнія F этихъ сочетанныхъ соединеній (если точки кипѣнія E и f тѣлъ, изъ которыхъ они образовались, извѣстны) находятъ изъ формулы: $E + f - 120 = F$.

Уксусная кислота кипитъ при . .	$117° = E$
Спиртъ кипитъ при.	$78° = f$
$E + f =$	195°
Уксусный эѳиръ кипитъ при. . .	$74° = F$
разность $E + f - F =$	121°

4) Вообще точка кипѣнія сложнаго тѣла приблизительно равна суммѣ точекъ кипѣнія тѣлъ, изъ которыхъ оно образовалась, уменьшенной точкою кипѣнія тѣлъ, выдѣлившихся при реакціи.

Дѣйствительно, изъ формулы

$$E - e = F - f + \alpha,$$

получимъ

$$E + f - e = F + \alpha.$$

Для правилъ г. Бертло существуютъ, по крайней мѣрѣ, столько же исключеній, сколько извѣстно для правилъ Коппа и Герара. Нѣтъ сомнѣнія, что истинные законы, которымъ подчиняются точки кипѣнія будутъ открыты только къ тому времени, когда произведутъ изслѣдованія точекъ кипѣнія при различномъ давленіи и когда удается разъяснить многіе изъ случаевъ изомерія.

Теплоемкость. — Въ началѣ курса мы утверждали, что различные атомы, входящіе въ составъ твердой частицы, сохраняютъ свойственную имъ теплоемкость. Далѣе мы узнали, что произведеніе изъ вѣса атома на теплоемкость равно величинѣ 6,666; при помноженіи вѣса частицы P на теплоемкость C, мы получимъ, слѣдовательно, *n*. 6,666, въ которомъ *n* выражаетъ собою число атомовъ, входящихъ въ составъ частицы.

Зная формулу тѣла, можно, слѣдовательно, опредѣлить величину *n* 6,666, т. е. теплоемкость частицы; раздѣливъ эту величину на вѣсъ частицы, получимъ теплоемкость вещества.

Опредѣляя теплоемкость этимъ путемъ мы получимъ, впрочемъ, величины только приблизительно вѣрныя.

Количество тепла, отдѣляющагося при горѣніи. — Количество тепла, отдѣляющагося при горѣніи, было опредѣлено для многихъ органическихъ веществъ гг. Фавромъ и Зильберманомъ (Annales de Chimie et de Physique, томы 34, 36 и 37).

Эти наблюдатели нашли, что для ряда углеводородовъ C^nH^{2n} количество тепла уменьшается на 37,5 единицы съ увеличиваніемъ вѣса частицы на CH^2.

Это правило неприменимо къ спиртамъ, кислотамъ и сложнымъ эѳирамъ; но для каждаго изъ этихъ рядовъ можно построить кривую, изображающую количества тепла, отдѣляющагося при горѣніи различныхъ члѣновъ его. Чтобы построить эти дуги откладываютъ на оси абсциссъ части равной длины, обозначая каждую часть цифрою, выражающею порядокъ членовъ гомологическаго ряда; потомъ изъ каждой точки дѣленія возстановляютъ ординату, длина которой пропорціональна количеству тепла, выдѣляющагося при горѣніи того тѣла, которое соотвѣтствуетъ цифрѣ дѣленія. Верхушки ординатъ соединяютъ кривою линіею.

Количество тепла, выдѣляющаго при горѣніи сложнаго тѣла, приблизительно равно суммѣ количества тепла тѣлъ, изъ которыхъ оно

образовалось. Если образованіе сложнаго тѣла сопровождается отдѣленіемъ воды и угольнаго ангидрита, т. е. тѣлъ не горящихъ, то при опредѣленіи количества его тепла, путемъ вычисленія, не берутъ въ разсчетъ воду и угольный ангидритъ.

Количество тепла, отдѣляющагося при горѣніи сложнаго эѳира, равно, слѣдовательно, суммѣ количествъ тепла, отдѣляющагося при горѣніи спирта и кислоты, изъ которыхъ онъ образовался.

Калорическимъ эквивалентомъ, или теплотнымъ паемъ называютъ произведеніе, получаемое при помноженіи вѣса частицы на число единицъ теплоты, отдѣляемой при горѣніи даннаго тѣла.

Объемъ атома (атомный объемъ). — Подъ этимъ выраженіемъ разумѣютъ частное, получаемое при дѣленіи вѣса атома тѣла на плотность его. Очевидно, что если бы атомы наполняли собою все пространство, т. е. если бы между ними не было промежутковъ, то мы этимъ путемъ опредѣлили бы дѣйствительный объемъ атомовъ. Намъ, однако, извѣстно, что всѣ тѣла скважны и что, слѣдовательно, между атомами должно допустить промежутки, протяженность которыхъ для даннаго тѣла есть величина постоянная, при одинаковыхъ внѣшнихъ условіяхъ. Изъ этого слѣдуетъ, что частное, называемое объемомъ атома, выражаетъ собою также отношеніе постоянное.

Оно служитъ выраженіемъ пространства, занимаемаго даннымъ атомомъ, со включеніемъ того промежутка, которое окружаетъ его со всѣхъ сторонъ и отдѣляетъ его отъ сосѣднихъ атомовъ.

Понимая атомный объемъ въ этомъ смыслѣ, мы должны согласиться, что то же тѣло можетъ имѣть различные атомные объемы, смотря по соединенію, въ которое оно вступаетъ, и по мѣсту, занимаемому имъ въ частицѣ. Совершенно понятно, напр., что атомы кислорода могутъ находиться въ различномъ другъ отъ друга, или отъ атомовъ другихъ тѣлъ, разстояніи, смотря потому, какое они имѣютъ отправленіе.

Въ нынѣшнее время, когда ясно отличаютъ понятіе объ атомѣ отъ понятія о частицѣ, оказывается необходимымъ дѣлать различіе между объемомъ атома и объемомъ частицы. Объемомъ частицы, или частичнымъ объемомъ, называютъ частное, получаемое при дѣленіи вѣса частицы на соотвѣтствующую плотность. Объемы частицъ извѣстны также подъ названіемъ удѣльныхъ объемовъ; они выражаютъ объемы, въ которыхъ газы и пары реагируютъ другъ на друга.

Чтобы сравнивать между собою удѣльные объемы различныхъ тѣлъ, должно брать эти тѣла при одинаковыхъ, по возможности, условіяхъ. Жидкія тѣла, напр., должны быть отнесены къ температурамъ, при которыхъ упругость паровъ ихъ одинакова, т. е. къ температурѣ кипѣнія.

Чтобы быть въ состоянiи опредѣлить удѣльный объемъ жидкости, необходимо знать: 1) точку кипѣнiя, 2) плотность при низкой температурѣ, 3) коэффицiентъ расширенiя, начиная отъ температуры, при которой опредѣлена была плотность до температуры кипѣнiя.

Г. Коппъ сдѣлалъ опредѣленiе удѣльныхъ объемовъ большаго числа органическихъ соединенiй, отнеся ихъ къ частичному объему воды $= \frac{18}{1} = 18$, и пришелъ къ слѣдующимъ заключенiямъ:

1) Гомологи показываютъ, при разности въ составѣ на CH^2, постоянную разность въ объемахъ, близкую къ 22.

2) Удѣльные объемы изомерныхъ соединенiй тожественны (по крайней мѣрѣ, въ такомъ случаѣ, когда изомеры принадлежатъ къ одинаковому типу).

3) При замѣщенiи двухъ атомовъ водорода однимъ атомомъ кислорода, напр. при переходѣ спирта въ кислоту, удѣльный объемъ почти не измѣняется.

4) При замѣщенiи двухъ атомовъ водорода однимъ атомомъ углерода, измѣненiй въ удѣльныхъ объемахъ не происходитъ.

Основываясь на этихъ выводахъ, г. Коппъ вычислилъ объемы атомовъ кислорода, водорода и углерода, заключающихся въ соединенiяхъ.

Изъ факта, что чрезъ замѣщенiе H^2 атомомъ углерода измѣненiя въ удѣльныхъ объемахъ не замѣчается, г. Коппъ сдѣлалъ заключенiе, что C занимаетъ такое же пространство, какъ H^2.

Зная, далѣе, что удѣльный объемъ $CH^2 = 22$, онъ заключилъ, что объемъ атома C равенъ $\frac{22}{2} = 11$, а объемъ атома H равенъ $\frac{22}{2+2} = 5,15$.

Потомъ г. Коппъ опредѣлилъ объемъ атома металептическаго кислорода, сравнивая удѣльный объемъ алдегида и кетона съ удѣльнымъ объемомъ соотвѣтствующаго угловодорода. Если изъ удѣльнаго объема алдегида $\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ H \end{matrix}\right\}$ (56,0 — 56,9) вычесть удѣльный объемъ этилена C^2H^4 (44), то получится число, выражающее объемъ, занимаемый кислородомъ $56 - 44 = 12$.

Вычисляя объемъ атома металептическаго кислорода изъ длиннаго ряда тѣлъ, г. Коппъ вывелъ среднюю величину, равную 12,2.

Чтобы узнать объемъ атома типическаго кислорода, онъ вычелъ изъ 18,8, т. е. изъ удѣльнаго объема кипящей воды 11, т. е. удѣльный объемъ H^2. Разность 7,8 выражаетъ собою объемъ атома типическаго кислорода.

При помощи этихъ чиселъ г. Коппъ вычисляетъ удѣльный объемъ безазотнаго органическаго вещества $C^aH^b(O)^cO^d$, помножая показателей

a, b, c, d на соотвѣтствующіе объемы атомовъ, т. е. удѣльный объемъ тѣла $V = a \times 11 + b \times 5{,}5 + c \times 12{,}2 + d \times 7{,}8$.

$(O)^c$ есть кислородъ металептическій, а O^d кислородъ типическій.

Формулы и числа г. Коппа могутъ служить важнымъ указаніемъ, для опредѣленія типическаго или металептическаго характера кислорода въ такихъ соединеніяхъ, для которыхъ вопросъ этотъ еще не рѣшенъ.

Очевидно, что изъ величины удѣльнаго объема тѣла можно опредѣлить плотность его; дѣйствительно, если $V = \frac{P}{D}$, то $D = \frac{P}{V}$. Кромѣ того, величина удѣльнаго объема можетъ служить средствомъ для опредѣленія частичнаго вѣса изъ формулы $VD = P$.

КОНЕЦЪ.

ОГЛАВЛЕНІЕ ВТОРАГО ТОМА.

УГЛЕРОДИСТОВОДОРОДНЫЕ РАДИКАЛЫ.

РАДИКАЛЫ, СОДЕРЖАЩІЕ КИСЛОРОДЪ.

СОЕДИНЕНІЯ, НЕ ПОДЧИНЯЮЩІЯСЯ КЛАССИФИКАЦІИ ПО РЯДАМЪ.

ДѢЙСТВІЕ РЕАКТИВОВЪ НА ОРГАНИЧЕСКІЯ ТѢЛА.

ЗАМѢЧЕННЫЯ ОПЕЧАТКИ.

ВЪ ПЕРВОМЪ ТОМѢ.

Стран.	*Строки.*	*Напечатано.*	*Должно читать.*
7	16	разстоянія	разложенія.
24	27	вѣса частицъ	вѣсовое количество.
24	29	полученное частное	это число.
25	18	сѣрная кислота	сѣрнистый водородъ.
26	13	сѣрная кислота	сѣрнистый водородъ.
137	18	кислорода	углерода.
250 251	18	марганцовпатая кислота	марганцовистая кислота.
252	5	цинковая обманка	цинковый галмей.
257	8	Cu	Cu^2
240	34	Hg	Hg^2

ВО ВТОРОМЪ ТОМѢ.

Стран.	*Строки.*	*Напечатано.*	*Должно читать.*
38	12 снизу	$C^6\ H^{6VI}$	C^6O^{6VI}
41	22 сверху	$8CK^2O^3$	$2CK^2O^3$
41	9 снизу	$\left.\begin{matrix}Zn''\\H^2\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}Zn'\\H^x\end{matrix}\right\}O^2$
43	10 снизу	гексиленъ	октиленъ.
44	10 сверху	$2C^8H^4,\ HJ$	$2C^8H^{12},\ HJ$
48	23 сверху	$C^nH^{2n}Br^n$	$C^nH^{4n}Br^2$
48	8 снизу	$C^nH^{4n-2}Br^2$	$C^nH^{4n-2}Br^2$
58	4 сверху	Углеродистоворoдные	Углеродистоводородные
61	18 сверху	нечетною	четною
66	16 сверху	различать: также	различать:
67	1 сверху	C^4H^{10}	$2(C^4H^{10})$
79	7 сверху	$\left.\begin{matrix}C^2H^4\\H\end{matrix}\right\}$ Cl	$\left.\begin{matrix}C^2H^4\\H\end{matrix}\right\}O$ Cl
84	1 сверху	какъ	какомъ
88	1 сверху	$\}O^3$	$\left.\begin{matrix}C^3H^{5'''}\\C^2H^3O\\C^7H^5O\\H\end{matrix}\right\}O^3$
126	1 сверху	перегоняютъ ѣдкимъ	перегоняютъ съ ѣдкимъ

Стран.	*Строки.*	*Напечатано.*	*Должно читать.*
125	10 сверху	$\left.\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O + \left(\left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\C^2H^3\end{matrix}\right\}O\right)'\begin{matrix}\\R\\R\end{matrix}\right\}N$	$\left.\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O + \left(\left.\begin{matrix}C^2O^2\\C^2H^3\end{matrix}\right\}O\right)'\begin{matrix}\\R\\R\end{matrix}\right\}N$
129	14 сверху	Тѣло $\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H^7\\H\end{matrix}\right\}N$	Тѣло $\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$
129	16 сверху	$\left.\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\C^5H^{11}\end{matrix}\right\}$ тѣло N — дидаметилъ	тѣло $\left.\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\C^5H^{11}\end{matrix}\right\}N$ — диметилъ.
129	22 сверху	дипропилъ-аммоній	хлористый дипропилъ-аммоній
129	3 снизу	$\left.\begin{matrix}(CH^3)^2C^5H^{11}\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}(CH^3)^2C^5H^{11}, N\\H\end{matrix}\right\}O$
131	2 снизу	$\left.\begin{matrix}R''\\R''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$	$\left.\begin{matrix}R''\\R''\\H^2\end{matrix}\right\}O^3$
173	23 сверху	кислота мелистиновая $C^3H^{60}O^2$	кислота мелиссиновая $C^{30}H^{60}O^2$
213	10 сверху	H^2J	2HJ
269	4 сверху	кислотъ	спиртовъ
317	25 сверху	времени въ эѳирѣ до 100°	времени до 100°
337	20 сверху	$+\ 3^{n-1-2}H^2O$	$+\ 3^{n-1-1}H^2O$